

## (9) BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

# Offenlegungsschrift DE 196 03 332 A 1

## 61 Int. Cl.5:

C 07 D 209/54

196 03 332.2 Aktenzeichen: Anmeldetag: 31. 1.98

2. 1.97

(43) Offenlegungstag:

C 07 D 491/107 C 07 D 207/36 C 07 D 307/94 C 07 D 309/08 C 07 D 279/08 C 07 D 333/50 C 07 D 231/38 C 07 F 9/48 C 07 C 233/52 C 07 C 233/51 A 01 N 43/00

**DEUTSCHES** 

**PATENTAMT** 

// C07D 521/00 (C07D 491/107,209:00,311:00) C07D 471/04,513/04,493/10,311/74,C07C 255/29,57/78,57/58,69/65, 69/757,69/66, 323/52,323/50,49/88

③ Innere Priorität: ② ③ ④

(71) Anmelder:

- 30.08.95 DE 195238508
- Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

### (72) Erfinder:

Lieb, Folker, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Hagemann, Hermann, Dr., 51375 Leverkusen, DE; Widdig, Arno, Dr., 51519 Odenthal, DE; Ruther, Michael, Dr., 40789 Monheim, DE; Fischer, Reiner, Dr., 40789 Monheim, DE; Bretschneider, Thomas, Dr., 53797 Lohmar, DE; Erdelen, Christoph, Dr., 42799 Leichlingen, DE; Wachendorff-Neumann, Ulrike, Dr., 56566 Neuwied, DE; Dahmen, Peter, Dr., 41470 Neuss, DE; Dollinger, Markus, Dr., 51381 Leverkusen, DE; Santel, Hans-Joachim, Dr., 51371 Leverkusen, DE; Graff, Alan, Dr., 51427 Bergisch Gladbach, DE; Andersch, Wolfram, Dr., 51469 Bergisch Gladbach, DE

- (54) Dialkyl-halogenphenylsubstituierte Ketoenole
- Die vorliegende Erfindung betrifft neue Verbindungen der Formel (I)

in welcher

X für Alkyl steht, Y für Halogen oder Alkyl steht und

Z für Halogen oder Alkyl steht,

mit der Maßgabe, daß immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht,

Het für eine der Gruppen

worin

A, B, D und G die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben,

mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue phenylsubstituierte cyclische Ketoenole, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und Herbizide.

Es ist bereits bekannt geworden, daß bestimmte phenylsubstituierte cyclische Ketoenole als Insektizide, Akarizide und/oder Herbizide wirksam sind.

Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15, 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. 1985, 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

In EP-A-0 262 399 und GB-A-2 266 888 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist. Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-A-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-A-442 077).

Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-442 073) sowie 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, DE 44 40 594, EP-A-613 885, WO 94/01 997 und WO 95/ 01 358).

Es ist bekannt, daß bestimmte substituierte  $\Delta^3$ -Dihydrofuran-2-on-Derivate herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. DE-A-40 14 420). Die Synthese der als Ausgangsverbindungen verwendeten Tetronsäurederivate (wie z. B. 3-(2-Methyl-phenyl)-4-hydroxy-5-(4-fluorphenyl)- $\Delta^3$ -dihydrofuranon-(2)) ist ebenfalls in DE-A-40 14 420 beschrieben. Ähnlich strukturierte Verbindungen ohne Angabe einer insektiziden und/oder akariziden Wirksamkeit sind aus der Publikation Campbell et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1985, (8) 1567—76 bekannt. Weiterhin sind 3-Aryl- $\Delta^3$ -dihydrofuranon-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften aus EP-A-528 156 bekannt, jedoch ist die dort beschriebene Wirkung nicht immer ausreichend. 3-Aryl-4-hydroxy- $\Delta^3$ -dihydrofuranon-Derivate sind aus der EP-A-647 637 bekannt. Thiotetronsäuren sind aus der WO 95/26345 bekannt.

Aus der Literatur sind ferner bestimmte 3H-Pyrazol-3-on-Derivate, wie beispielsweise 1,2-Diethyl-1,2-dihydro-5-hydroxy-4-phenyl-3H-pyrazol-3-on oder [[5-Oxo-1,2-diphenyl-4-(p-sulfophenyl)-3-pyrazolin-3-yl]-oxy]-dinatriumsalz oder p-(3-Hydroxy-5-oxo-1,2-diphenyl-3-pyrazolin-4-yl)-benzolsulfonsäure bekannt (vgl. J. Heterocycl. Chem., 25(5), 1301—1305, 1988 oder J. Heterocycl. Chem., 25 (5), 1307—1310, 1988 oder Zh. Obshch. Khim., 34 (7), 2397—2402, 1964). Eine biologische Wirkung dieser Verbindungen wird aber nicht beschrieben.

Weiterhin ist bekannt, daß das Trinatriumsalz der 4,4',4"-(5-Hydroxy-3-oxo-1H-pyrazol-1,2,4(3H)-triyl)-trisbenzolsulfonsäure pharmakologische Eigenschaften besitzt (vgl. Farmakol. Toksikol. (Moscow), 38(2), 180—186, 1976). Seine Verwendung im Pflanzenschutz ist aber nicht bekannt.

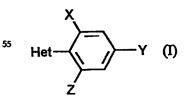
Außerdem sind in EP-A-508 126 und in WO 92/16 510 4-Arylpyrazolidin-3,5-dion-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften beschrieben.

Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte Phenyl-pyron-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. A.M. Chirazi, T. Kappe und E. Ziegler, Arch. Pharm. 309, 558 (1976) und K.-H. Boltze und K. Heidenbluth, Chem. Ber. 91, 2849), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Verwendbarkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte Phenyl-pyron-Derivate mit herbiziden, akariziden und insektiziden Eigenschaften sind in EP-A-588 137 beschrieben.

Bestimmte, im Phenylring unsubstituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate sind bereits bekannt geworden (vgl. E. Ziegler und E. Steiner, Monatsh. 95 147 (1964), R. Ketcham, T. Kappe und E. Ziegler, J. Heterocycl. Chem. 10 223 (1973)), wobei für diese Verbindungen eine mögliche Anwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel nicht angegeben wird. Im Phenylring substituierte 5-Phenyl-1,3-thiazin-Derivate mit herbizider, akarizider und insektizider Wirkung sind in WO 94/14 785 beschrieben.

Die Wirksamkeit und Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer voll zufriedenstellend.

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I)



gefunden, in welcher X für Alkyl steht,

Y für Halogen oder Alkyl steht und

Z für Halogen oder Alkyl steht, mit der Maßgabe, daß immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht, Het für eine der Gruppen

worin

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyal-koxyalkyl oder Alkylthioalkyl, für jeweils gesättigtes oder ungesättigtes und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht,

B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,

D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, gesättigte oder ungesättigtes Heterocyclyl, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder

A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,

G im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen

55

steht, worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder 60 Hetaryloxyalkyl steht,

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R<sup>5</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl

stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden.

Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

Unter Einbeziehung der Bedeutungen (1) bis (6) der Gruppe Het ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1) bis (I-6):

o worin

35

in welchen

A, B, D, G, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1-a) bis (I-1-g), wenn Het für die Gruppe (1) steht,

50

45

55

60

10

15

30

45

60

(I-1-c):

(I-1-e):

(I-1-g):

$$\begin{array}{c|c}
 & A & D \\
 & A & N \\
 & D \\
 & O \\
 & C \\
 & C$$

worin
A, B, D, E, L, M, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.
Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-2-a) bis (I-2-g), wenn Het für die Gruppe (2) steht,

(I-2-a):

(I-2-b):

<sub>15</sub> (I-2-c):

(I-2-d):

(I-2-e):

(I-2-f):

(I-2-g):

worin

A, B, E, L, M, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebene Bedeutung haben.
Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-3-a) bis (I-3-g), wenn Het für die Gruppe (3) steht,

(I-3-a):

(I-3-b):

(I-3-c):

$$\begin{array}{c|c}
 & \downarrow \\
 & \downarrow \\$$

(I-3-d):

(I-3-e):

$$\begin{array}{c|c}
 & \downarrow & \\
 &$$

(I-3-f):

(I-3-g):

45

50

55

40

15

60

A, B, E, L, M, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutung besitzen.

Die Verbindungen der Formel (I-4) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formeln (I-4)<sub>a</sub> und (I-4)<sub>b</sub> vorliegen,

was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-4) zum Ausdruck gebracht werden soll:

Die Verbindungen der Formeln (I-4)<sub>a</sub> und (I-4)<sub>b</sub> können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formel (I-4)<sub>a</sub> und (I-4)<sub>b</sub> lassen sich gegebenenfalls in an sich bekannter Weise durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, daß die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

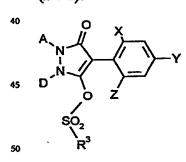
Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (1-4-b) bis (1-4-g), wenn Het für die Gruppe (4) steht,

10

25

35

## (I-4-d):



### (I-4-f):

worin

65

### (I-4-c):

#### (1-4-e)

## (I-4-g):

A, D, E, L, M, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen. Die Verbindungen der Formel (I-5) können in Abhängigkeit von der Stellung des Substituenten G in den zwei isomeren Formen der Formeln (I-5)<sub>a</sub> und (I-5)<sub>b</sub> vorliegen,

$$D \xrightarrow{A} O X$$

$$D \xrightarrow{A} O X$$

$$O Z$$

$$O Z$$

$$IO$$

$$II-5)_{B}$$

$$II-5)_{B}$$

$$II-5)_{B}$$

was durch die gestrichelte Linie in der Formel (I-5) zum Ausdruck gebracht werden soil.

Die Verbindungen der Formeln (I-5)<sub>b</sub> können sowohl als Gemische als auch in Form ihrer reinen Isomeren vorliegen. Gemische der Verbindungen der Formeln (I-5)<sub>b</sub> und (I-5)<sub>b</sub> lassen sich gegebenenfalls in an sich bekannter Weise durch physikalische Methoden trennen, beispielsweise durch chromatographische Methoden.

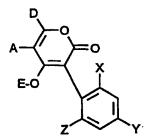
Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wird im folgenden jeweils nur eines der möglichen Isomeren aufgeführt. Das schließt nicht aus, daß die Verbindungen gegebenenfalls in Form der Isomerengemische oder in der jeweils anderen isomeren Form vorliegen können.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-5-a) bis (I-5-g), wenn Het für die Gruppe (5) steht,

(I-5-e):

5 R4 P-0 X

(I-5-f):



(I-5-g):

15

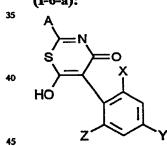
20 L O X Y Y Y Y Y

worin

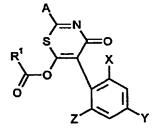
A, D, E, L, M, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I – 6-a) bis (I – 6-g), wenn Het für die Gruppe (6) steht,

(I-6-a):



(I-6-b):



50

55

60

(I-6-c):

(I-6-d):

(I-6-e):

(I-6-g):

35

A, E, L, M, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden 45 beschriebenen Verfahren erhält:

(A) Man erhält Verbindungen der Formel (I-1-a)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man

Verbindungen der Formel (II)

65

$$A \xrightarrow{CO_{Z}R^{B}} X \qquad (II)$$

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

5

10

20

25

30

35

40

50

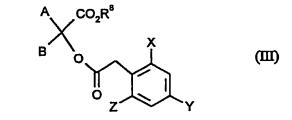
55

 $R^8$  für Alkyl (bevorzugt  $C_1 - C_6$ -Alkyl) steht, in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert. (B) Außerdem wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (I-2-a)

(I-2-a)

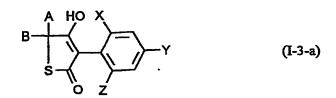
in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (III)



45

A, B, X, Y, Z und R8 die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert. (C) Weiterhin wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (I-3-a)



in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, 60 erhält, wenn man Verbindungen der Formel (IV)

in welcher

A, B, X, Y, Z und R8 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

W für Wasserstoff, Halogen, Alkyl (bevorzugt  $C_1 - C_6$ -Alkyl) oder Alkoxy (bevorzugt  $C_1 - C_6$ -Alkoxy) steht, 15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert.

(É) Weiterhin wurde gefunden, daß man die Verbindungen der Formel (I-5-a)

in welcher

A, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (VIII)

30

40

55

65

in welcher A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa)

in welcher

A und D die oben genannte Bedeutung haben und  $R^{8'}$  für Alkyl (bevorzugt Methyl) steht, mit Verbindungen der Formel (V)

in welcher

 X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen (vorzugsweise für Chlor oder Brom) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

(F) Weiterhin wurde gefunden, daß man die Verbindungen der Formel (I-6-a)

5 10

15

$$A \longrightarrow \begin{array}{c} O & X \\ S \longrightarrow \\ OH & Z \end{array}$$
 (I-6-a)

in welcher

A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (IX)

20 S H<sub>2</sub>N-C-/

in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat, mit Verbindungen der Formel (V)

30

35

40

25

.

Hal, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Außerdem wurde gefunden,

50

45

(G) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-3-b), (I-5-b) und (I-6-b), in welchen A, B, D,  $\mathbb{R}^1$ , X, Y und Z die oben angebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), (I-5-a) und (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, und daß man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-4-b), in welcher A, D,  $\mathbb{R}^1$ , X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (I-4-a)



60 in welcher

A, D, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, jeweils α) mit Säurehalogeniden der Formel (X)

$$Hal \bigvee_{Q} R^{1} \tag{X}$$

5

10

in welcher R1 die oben angegebene Bedeutung hat und Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XI)  $R^{I}$ -CO-O-CO- $R^{I}$ in welcher R1 die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt: (H) daß man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-6-c), in welchen A, B, D, R<sup>2</sup>, M, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben 15 angegebenen Bedeutungen haben, jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (XII)  $R^2-M-CO-CI$  (XII) 20 in welcher R<sup>2</sup> und M die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt: (I) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-6-c), in welchen A, B, D, R<sup>2</sup>, M, X, Y 25 und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils a) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XIII) 30 (XIIIX) 35 in welcher M und R2 die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt oder β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (XIV) R2-Hal (XIV) 45 in welcher R<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung hat und Hal für Chlor, Brom oder Iod steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt, (J) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-6-d), in welchen A, B, D, R<sup>3</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XV) 55  $R^3-SO_2-CI$  (XV) in welcher R3 die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebin- 60 demittels umsetzt. (K) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-6-e), in welchen A, B, D, L, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, ieweils 65 mit Phosphorverbindungen der Formel (XVI)

in welcher

5

15

20

25

30

40

50

55

60

L, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(L) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I – 1-f) bis (I – 6-f), in welchen A, B, D, E, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formeln (I – 1-a) bis (I – 6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, ieweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XVII) oder (XVIII)

Me(Or10)t (XVII)

in welcher

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),

t für die Zahl 1 oder 2 und

 $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt  $C_1 - C_8$ -Alkyl) stehen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

(M) daß man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-6-g), in welchen A, B, D, L, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-6-a), in welchen A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

a) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XIX)

$$R^6-N=C=L$$
 (XIX)

in welcher

R<sup>6</sup> und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XX)

$$R^6$$
  $N$   $CI$   $(XXX)$ 

in welcher

L, R6 und R7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden, daß die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide, Akarizide und Herbizide aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

X steht bevorzugt für C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>-Alkyl.

Y steht bevorzugt für Halogen oder C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>-Alkyl.

Z steht bevorzugt für Halogen oder C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl. Dabei gilt, daß immer einer der Substituenten Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht. Het steht bevorzugt für eine der Gruppen

A steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes  $C_1-C_{12}$ -Alkyl,  $C_2-C_8$ -Alkenyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy- $C_1-C_8$ -alkyl, Poly- $C_1-C_8$ -alkoxy- $C_1-C_8$ -alkyl oder  $C_1-C_{10}$ -Alkylthio- $C_1-C_6$ -Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1-C_6$ -Alkyl oder  $C_1-C_6$ -Alkoxy substituiertes  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl, Ozano oder Nitro substituiertes Phenyl, Naphthyl, Phenyl- $C_1-C_6$ -alkyl, Naphthyl- $C_1-C_6$ -alkyl oder Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen und ein bis drei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff.

B steht bevorzugt für Wasserstoff  $C_1-C_1$ -Alkyl oder  $C_1-C_8$ -Alkoxy- $C_1-C_6$ -alkyl oder A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkyl oder  $C_5-C_{10}$ -Cycloalkenyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch  $C_1-C_8$ -Alkyl,  $C_3-C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_8$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_8$ -Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen bevorzugt für  $C_5$ — $C_6$ -Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis achtgliedrigen Ring bildet oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind stehen bevorzugt für  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl oder  $C_5-C_8$ -Cycloalkenyl, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy oder Halogen substituiertes  $C_3-C_6$ -Alkandiyl,  $C_3-C_6$ -Alkandiyl oder  $C_4-C_6$ -Alkandiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

D steht bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes  $C_1-C_{12}$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl,  $C_3-C_6$ -Alkinyl,  $C_1-C_{10}$ -Alkoxy- $C_2-C_6$ -alkyl, Poly- $C_1-C_6$ -alkoxy- $C_2-C_6$ -alkyl oder  $C_1-C_1$ -Alkylthio- $C_2-C_6$ -alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl substituiertes  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 bis 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, Phenyl- $C_1-C_6$ -alkyl oder Hetaryl- $C_1-C_6$ -alkyl mit 5 bis 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff oder

A und D stehen gemeinsam bevorzugt für eine  $C_3-C_6$ -Alkandiyl-,  $C_3-C_6$ -Alkendiyl- oder  $C_4-C_6$ -Alkadiendiyl-gruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Alkylthio,  $C_3-C_7$ -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende  $C_3-C_6$ -Alkandiyl-,  $C_3-C_6$ -Alkendiyl-oder  $C_4-C_6$ -Alkadiendiylgruppe, in welchen gegebenenfalls jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch  $C_1-C_6$ -Alkyl substituiert sind oder in welchen gegebenen-

falls zwei benachbarte Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen weiteren gesättigten oder ungesättigten Carbocyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden oder A und D stehen gemeinsam für eine C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Alkandiyl- oder C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Alkendiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

$$^{15}$$
  $>c^{OR}^{15}$  ;  $>c^{SR}^{15}$  ;  $>c^{R}^{17}$ 

5

25

40

G steht bevorzugt im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

R1 steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C1-C20-Alkyl, C2-C20-Alkenyl,  $C_1-C_8$ -Alkoxy- $C_1-C_6$ -alkyl,  $C_1-C_8$ -Alkylthio- $C_1-C_6$ -alkyl oder Poly- $C_1-C_5$ -alkoxy- $C_1-C_5$ -alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1-C_6$ -Alkyl oder  $C_1-C_6$ -Alkoxy substituiertes  $C_3-C_5$ -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl,  $C_1-C_6$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_6$ -Alkylthio oder  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl oder

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen oder  $C_1$  –  $C_6$ -Alkyl substituiertes 5- oder 6gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,

für gegebenenfalls durch Halogen oder  $C_1 - C_6$ -Alkyl substituiertes Phenoxy- $C_1 - C_6$ -alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C1-C6-Alkyl substituiertes 5- oder 6gliedriges Hetaryloxy-C1-C6-alkyl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff.

 $R^2$  steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes  $C_1 - C_{20}$ -Alkyl,  $C_2 - C_{20}$ -Alkenyl,  $C_1 - C_8$ -Alkoxy- $C_2 - C_8$ -alkyl oder Poly- $C_1 - C_8$ -alkoxy- $C_2 - C_8$ -alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1 - C_6$ -Alkyl oder  $C_1 - C_6$ -Alkoxy substituiertes  $C_3 - C_6$ -Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro,  $C_1 - C_6$ -Alkyl,  $C_1 - C_6$ -Alkoxy,  $C_1 - C_6$ -Halogenalkyl oder  $C_1 - C_6$ -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

 $R^3$  steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes  $C_1 - C_8$ -Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1 - C_6$ -Alkyl,  $C_1 - C_6$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl.

 $R^4$  und  $R^5$  stehen unabhängig voneinander bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Alkylamino, Di- $(C_1-C_8$ -alkyl)amino,  $C_1-C_8$ -Alkylthio oder  $C_2-C_8$ -Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio,  $C_1-C_4$ -Halogenalkylthio,  $C_1-C_4$ -Alkylthio,  $C_1-C_4$ -Halogenalkylthio,  $C_1-C_4$ -Alkylthio,  $C_1-C_4$ -Halogenalkylthio.

 $R^6$  und  $R^7$  stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes  $C_1 - C_8$ -Alkyl,  $C_3 - C_8$ -Cycloalkyl,  $C_1 - C_8$ -Alkoxy,  $C_3 - C_8$ -Alkenyl oder  $C_1 - C_8$ -Alkoxy- 15  $C_2 - C_6$ -Alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1 - C_8$ -Alkyl,  $C_1 - C_8$ -Halogenalkyl oder  $C_1 - C_8$ -Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch  $C_1 - C_6$ -Alkyl substituierten  $C_3 - C_6$ -Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

 $R^{13}$  steht bevorzugt für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes  $C_1-C_6$ -Al-kyl oder  $C_1-C_6$ -Alkoxy, für gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy substituiertes  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl- $C_1-C_4$ -alkyl oder Phenyl- $C_1-C_4$ -alkoxy.

 $R^{14}$  steht bevorzugt für Wasserstoff oder  $C_1 - C_8$ -Alkyl oder  $R^{13}$  und  $R^{14}$  stehen gemeinsam bevorzugt für  $C_4 - C_6$ -Alkandiyl.

R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> sind gleich oder verschieden und stehen bevorzugt für C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>-Alkyl oder

 $R^{15}$  und  $R^{16}$  stehen gemeinsam bevorzugt für einen  $C_2-C_4$ -Alkandiylrest, der gegebenenfalls durch  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl, 30  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.

 $R^{17}$  und  $R^{18}$  stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes  $C_1-C_6$ -Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder

 $R^{17}$  und  $R^{18}$  stehen gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für eine Carbonylgruppe, für gegebenenfalls durch  $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy substituiertes  $C_5-C_7$ -Cycloalkyl, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

 $R^{19}$  und  $R^{20}$  stehen unabhängig voneinander bevorzugt für  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_2-C_{10}$ -Alkenyl,  $C_1-C_{10}$ -Alkenyl,  $C_1-C_{10}$ -Alkenylamino,  $C_3-C_{10}$ -Alkenylamino,  $C_1-C_{10}$ -Alkenylamino oder  $C_1-C_{10}$ -Alkenylamino.

X steht besonders bevorzugt für C1-C4-AlkyL

Y steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl.

Z steht besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom oder  $C_1-C_4$ -Alkyl

Dabei gilt, daß immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht.

Het steht besonders bevorzugt für eine der Gruppen

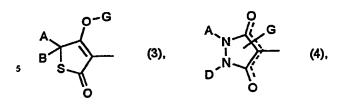
65

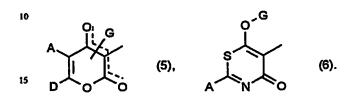
40

45

50

55





A steht besonders bevorzugt für Wasserstoff für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_2-C_{6}$ -Alkenyl,  $C_1-C_{8}$ -Alkoxy- $C_1-C_{6}$ -alkyl, Poly- $C_1-C_{6}$ -alkoxy- $C_1-C_{6}$ -alkyl oder  $C_1-C_{8}$ -Alkylthio- $C_1-C_{6}$ -alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,  $C_1-C_{4}$ -Alkyl oder  $C_1-C_{4}$ -Alkoxy substituiertes  $C_3-C_7$ -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Thiazolyl, Thienyl oder Phenyl- $C_1-C_4$ -alkyl.

B steht besonders bevorzugt für Wasserstoff  $C_1 - C_{10}$ -Alkyl oder  $C_1 - C_6$ -Alkoxy- $C_1 - C_4$ -alkyl oder A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für  $C_3 - C_6$ -Cycloalkyl oder  $C_5 - C_8$ -Cycloalkenyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch  $C_1 - C_6$ -Alkyl,  $C_3 - C_8$ -Cycloalkyl,  $C_1 - C_3$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_6$ -Alkoxy,  $C_1 - C_6$ -Alkylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sind oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für  $C_5$ — $C_6$ -Cycloalkyl, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithiol-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen besonders bevorzugt für C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>5</sub>-Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes C<sub>3</sub>—C<sub>5</sub>-Alkandiyl, C<sub>3</sub>—C<sub>5</sub>-Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

D steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl,  $C_3-C_6$ -Alkinyl,  $C_1-C_8$ -Alkoxy- $C_2-C_6$ -alkyl, Poly- $C_1-C_6$ -alkoxy- $C_2-C_6$ -alkyl oder  $C_1-C_8$ -Alkylthio- $C_2-C_6$ -alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder  $C_1-C_2$ -Halogenalkyl substituiertes  $C_3-C_7$ -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl, Triazolyl oder Phenyl- $C_1-C_4$ -alkyl oder

A und D stehen gemeinsam besonders bevorzugt für eine C<sub>3</sub>—C<sub>5</sub>-Alkandiyl- oder C<sub>3</sub>—C<sub>5</sub>-Alkendiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls substituiert sind durch Fluor, Chlor, Hydroxy, Mercapto oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy oder

worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen:

5

10

45

$$\sum_{S}^{R^{17}} R^{18} : \sum_{O} R^{19} \quad \text{oder}$$

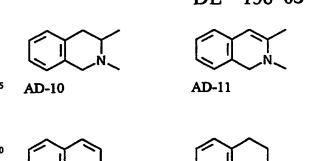
enthalten ist;

oder A und D stehen (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-27

AD-1 AD-2 AD-3

AD-7 AD-8 AD-9 65

#### 196 03 332 A1 DE





AD-12

15

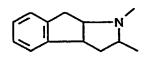
25

AD-13

AD-16

35 AD-19

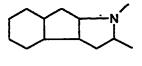
AD-20 AD-21

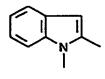


AD-22

AD-23

**AD-24** 





AD-25

AD-26

AD-27

50

G steht besonders bevorzugt im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen

15

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

R1 steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C1-C16-Alkyl,  $C_2-C_{16}$ -Alkenyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy- $C_1-C_6$ -alkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylthio- $C_1-C_6$ -alkyl oder Poly- $C_1-C_6$ -alkoxy-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy substituiertes C3-C7-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder 20 Schwefel ersetzt sind.

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl,  $C_1 - C_3$ -Halogenalkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio oder  $C_1 - C_4$ -Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C1-C4-Alkyl substituiertes Phenoxy-C1-C5-alkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino oder C1-C4-Alkyl substituiertes Pyridyloxy-C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>-alkyl, Pyrimidyloxy-C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>-alkyl oder Thiazolyloxy-C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>-alkyl.

R<sup>2</sup> steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub> - C<sub>16</sub>-Alkyl,  $C_2-C_{16}$ -Alkenyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy- $C_2-C_6$ -alkyl oder Poly- $C_1-C_6$ -alkoxy- $C_2-C_6$ -alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>—C<sub>7</sub>-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C1-C4-Alkyl, C1-C3-Alkoxy, C1-C3-Halo-

genalkyl oder C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R3 steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C1-C6-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C1-C5-Alkyl, C1-C5-Alkoxy, C1-C3-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R4 und R5 stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1 - C_6$ -Alkyl,  $C_1 - C_6$ -Alkyl,  $C_1 - C_6$ -Alkyl-40 Chlor substituiertes  $C_1 - C_6$ -Alkyl,  $C_1 - C_6$ -Alkyl-40 thio oder C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano,  $C_1-C_3$ -Alkoxy,  $C_1-C_3$ -Halogenalkoxy,  $C_1-C_3$ -Alkylthio,  $C_1-C_3$ -Halogenalkylthio,  $C_1-C_3$ -Alkyl oder  $C_1-C_3$ -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C1-C4-Alkyl substituierten C3-C6-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

R13 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor 50 substituiertes C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Fluor, C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>--C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C1-C5-Alkyl, C1-C5-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyloxy.

R14 steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder C1-C6-Alkyl oder R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> stehen gemeinsam besonders bevorzugt für C<sub>4</sub>—C<sub>6</sub>-Alkandiyl.

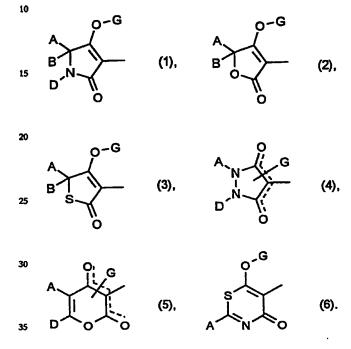
R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> sind gleich oder verschieden und stehen besonders bevorzugt für C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Alkyl oder R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> stehen zusammen besonders bevorzugt für einen C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkandiylrest, der gegebenenfalls durch C1-C4-Alkyl, C1-C4-Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C1-C4-Alkyl, 60 C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist.

R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl  $C_1 - C_4 - Alkoxy, C_1 - C_2 - Halogenalkyl, C_1 - C_2 - Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder Phenyl ode$ R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> stehen gemeinsam besonders bevorzugt mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

 $R^{19}$  und  $R^{20}$  stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_2-C_6$ -Alkenyl,  $C_1-C_6$ -Alkylamino,  $C_3-C_6$ -Alkenylamino, Di- $(C_1-C_6$ -alkyl)amino oder Di- $(C_3-C_6$ -alkenyl)amino.

X steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl.

Y steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl. Z steht ganz besonders bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl. Dabei gilt, daß immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht. Het steht ganz besonders bevorzugt für eine der Gruppen



A steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkyl, Poly-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkoxy-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkyl oder C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkylthio-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkyl, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Thienyl, Pyridyl oder Benzyl.

B steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff,  $C_1 - C_3$ -Alkyl oder  $C_1 - C_4$ -Alkoxy- $C_1 - C_2$ -alkyl oder A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für  $C_3 - C_6$ -Cycloalkyl oder  $C_5 - C_8$ -Cycloalkenyl, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Ppropyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sind oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für  $C_5$ — $C_6$ -Cycloal-kyl, welches durch eine gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, stehen ganz besonders bevorzugt für C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, in dem zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>-Alkandiyl, C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>-Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

D steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_8$ -Alkyl,  $C_3-C_4$ -Alkenyl,  $C_3-C_4$ -Alkinyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy- $C_2-C_4$ -alkyl, Poly- $C_1-C_4$ -alkoxy- $C_2-C_4$ -alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkylthio- $C_2-C_4$ -alkyl oder  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl oder Benzyl,

A und D stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für eine C<sub>3</sub>—C<sub>5</sub>-Alkandiyl- oder C<sub>3</sub>—C<sub>5</sub>-Alkendiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Hydroxy, Mercapto oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder

Chlor substituiertes C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy substituiert sind oder

worin gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

enthalten ist,

AD-17

oder A und D stehen im Fall der Verbindungen der Formel (I-1) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der folgenden Gruppen:

G steht ganz besonders bevorzugt, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen

AD-27

AD-18

65

$$E (f) oder$$

$$\begin{array}{c} O \\ R^1 \\ (b), \end{array}$$

$$\begin{array}{c} L \\ M \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C \\ R^2 \\ (c), \end{array}$$

$$\begin{array}{c} SO_{\overline{2}} R^3 \\ (d), \end{array}$$

$$\begin{array}{c} R^5 \\ R^5 \end{array}$$

$$\begin{array}{c} (e) \\ R^7 \end{array}$$

in welchen

10

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht.

 $R^1$  steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_{14}$ -Alkyl,  $C_2-C_{14}$ -Alkenyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy- $C_1-C_6$ -alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder iso-Propoxy substituiertes  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Phenoxy- $C_1$ — $C_4$ -alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyloxy- $C_1$ — $C_4$ -alkyl,

Pyrimidyloxy-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkyl oder Thiazolyloxy-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkyl.

R<sup>2</sup> steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes

C<sub>1</sub>—C<sub>14</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>—C<sub>14</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>-alkyl oder Poly-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkoxy-C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>-alkyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl,

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

R<sup>3</sup> steht ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylamino, Di-( $C_1-C_4$ -alkyl)amino oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio.

 $R^6$  und  $R^7$  stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_3-C_4$ -Alkenyl oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy- $C_2-C_4$ -alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten  $C_5-C_6$ -Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

R<sup>13</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, für C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, iso-Propoxy, tert.-Butoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C<sub>1</sub>—C<sub>2</sub>-alkyl oder Benzyloxy.

 $R^{14}$  steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder  $C_1$ — $C_4$ -Alkyl oder  $R^{13}$  und  $R^{14}$  stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für  $C_4$ — $C_6$ -Alkandiyl.

R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> sind gleich oder verschieden ganz besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl oder R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> stehen zusammen ganz besonders bevorzugt für einen C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>-Alkandiylrest, der gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder durch gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substitu-

iert ist.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig

kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend. Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine

tutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-a) genannt:

Tabelle 1

A	В	D	20
CH₃	Н	н	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	Н	25
C₃H <sub>7</sub>	н	Н	
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	Н	30
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	Н	
i-C₄H <sub>9</sub>	Н	н	35
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	Н	
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	н	40
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	н	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	н	45
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH₃	Н	50
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	н	
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	55
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	н	

60

DE 196 03 332 A1

Ī	A	В	D
5	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н
10	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C₃H₁	Н
		CH₃	Н
15		CH₃	н
20	$\bigcirc$	CH <sub>3</sub>	н
25			
		H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H
30		H <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Н
	-(CI	H <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	H
35	-(C)	H <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	H
	-(CI	H <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -	Н
40	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(	O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H
45	-CH <sub>2</sub> -CHC	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	Н
~	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	ICH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
50	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	н
55	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	OCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н

DE 196 03 332 A1

A	. В	D	
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	10
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	
	-CH <sub>2</sub> -(CHCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H	15
	-CH <sub>2</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH-	Н	
	CH <sub>2</sub>		20
	-CH <sub>2</sub>	H	25
(	CH <sub>2</sub> —CH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	Н	30
		н	35
		Н	40

DE 196 03 332 A1

	A	D	В
5	-(CF	I <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	Н
	-(CF	I <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Н
10	-CH <sub>2</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	Н
	-CH <sub>2</sub> -CH	<sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -	Н
15	-CH <sub>2</sub> -CHC	H <sub>3</sub> -CHCH <sub>3</sub> -	н
		S-CH <sub>2</sub> -	Н
20	-CH <sub>2</sub> -S-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - -S-CH <sub>2</sub> -	Н
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-S-CH <sub>2</sub> -	H
25	—-сн <sub>2</sub> —-сн	CH	н
		·(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ·······	
30	н	CH <sub>3</sub>	н
	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н
35	Н	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
	Н	i-C₃H <sub>7</sub>	Н
40	Н	Δ	Н
45	Н		н
50	Н	<u> </u>	н
55	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н

DE 196 03 332 A1

A	D	В
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	н
CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
CH <sub>3</sub>	Δ_	Н
CH₃	Q.	Н
CH₃	<u></u>	н
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н

Tabelle 2

Į.	A	

	A	В	D
15	CH <sub>3</sub>	Н	Н
	C₂H₅	н	Н
20	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	Н
	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	Н
25		н	Н
	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	Н
30	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	Н
	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	н	Н
35	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
40	C₃H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
	i-C₃H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
45	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	н
	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
50	s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Н

DE 196 03 332 A1

A	В	D	
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	:
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	10
_	CH <sub>3</sub>	H	
	CH <sub>3</sub>	Н	15
<u></u>	CH <sub>3</sub>	Н	20
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Н	30
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	Н	
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	Н	35
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -	н	
-(1	CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	40
-(	CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	
-CF	I <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	Н	45
-(CH	<sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	
-(CH <sub>2</sub>	<sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	50
-(CH	<sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	
-(CH <sub>2</sub> )	) <sub>2</sub> -CHi-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	55

DE 196 03 332 A1

	A B	D
5	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
10	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
15	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
	-CH <sub>2</sub> -(CHCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
20	-CH <sub>2</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	н
25		Н
30		Н
40		Н
45		Н

DE 196 03 332 A1

A		D	В	
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		Н	
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		Н	
_	CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -		Н	10
	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -		Н	
-C	H <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -CHCH <sub>3</sub> -		Н	15
	-CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> -		Н	
	-CH <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Н	20
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> -		Н	
—сн	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —CH		Н	25
Н	CH <sub>3</sub>		Н	30
Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		Н	
Н	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		Н	35
Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		Н	
Н	_		Н	40
н	Q.		Н	45
Н	$\bigcirc$	-	Н	50
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		Н	55

DE 196 03 332 A1

A	D	В
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
CH <sub>3</sub>	_	Н
CH <sub>3</sub>		Н
CH <sub>3</sub>	$\bigcirc$	Н
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н

DE 196 03 332 A1

Tabelle 3

A	В	D	
CH <sub>3</sub>	Н	Н	15
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	Н	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	н	20
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	Н	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	Н	25
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	Н	
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	н	н	30
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	н	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	35
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	н	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	н	. 40
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	45
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> ·	Н	50

DE 196 03 332 A1

	A	В	D
5	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C₂H₅	Н
10	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
·	Δ_	CH <sub>3</sub>	н
15		CH <sub>3</sub>	н
20 25	$\bigcirc$	CH₃	н
۵	-(CI	H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
30		H <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Н
	-(CI	H <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	н
35	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -		Н
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -		Н
40	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Н
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		H
45		CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	Н
		CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
50		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H
55		-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(	OCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н

DE 196 03 332 A1

A	В	D	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHO	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	н	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHO	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-C	)C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	10
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(C	H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	
-CH <sub>2</sub> -(CHCI	H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	15
CH <sub>2</sub> CH(	CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —CH—	Н	20
—CH₂—CH——		Н	25
—сн <u>,</u> —сн—— (сн <sub>2</sub>		Н	30
		Н	35
	$\hat{\mathcal{L}}$	н	45

DE 196 03 332 A1

	A	D	В
5	-(CF	I <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	Н
	-(CF	H <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Н
10	-CH <sub>2</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	Н
	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	<sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -	Н
15	-CH <sub>2</sub> -CHC	H <sub>3</sub> -CHCH <sub>3</sub> -	Н
	-CH <sub>2</sub> -	S-CH <sub>2</sub> -	Н
20	-CH <sub>2</sub> -S-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	н
		-S-CH <sub>2</sub> -	Н
25	—сн <sub>2</sub> —сн−	сн 	н
	<u> </u>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	
30	н	CH <sub>3</sub>	н
	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н
35	н	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	н
	Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
40	Н	Δ_	Н
45	н		н
75			
50	н		н
30			
55	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н

DE 196 03 332 A1

A	D	В	
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	н	5
CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	
CH₃	Δ_	Н	10
СН <sub>3</sub>		Н	15
CH₃	$\bigcirc$	Н	20
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	25
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	

Tabelle 4

15	

A	В	D
CH <sub>3</sub>	Н	Н
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	н
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	н
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	Н
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	н
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	Н
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	Н
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	Н
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
C₂H₅	CH <sub>3</sub>	Н
C₃H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Н
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Н

DE 196 03 332 A1

A	В	D	
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	1
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	
C₃H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	10
_	CH <sub>3</sub>	Н	
	CH₃	Н	15
<u></u>	CH₃	Н	20 25
-(C	H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	н	
(C	H <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Н	30
-(C	H <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	Н	
-(C	H <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	Н	35
-(C	H <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -	Н	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	40
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	
-CH <sub>2</sub> -CHC	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	Н	45
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Н	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>0</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	н	50
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	н	<b></b>
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	55

DE 196 03 332 A1

	A B	D
5	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
10	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
15	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
	-CH <sub>2</sub> -(CHCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н
20	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH 	Н
25	—CH <sub>2</sub> —CH—CH <sub>2</sub> —	Н
30 35	—CH <sub>2</sub> —CH——CH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> — —(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —	н
40		Н
45		Н

DE 196 03 332 A1

A	D	В	
-(CI	H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	н	5
-(CI	I <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	Н	
-CH <sub>2</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	Н	10
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	-CHCH <sub>3</sub> -	н	
-CH <sub>2</sub> -CHCl	H <sub>3</sub> -CHCH <sub>3</sub> -	н	15
-CH <sub>2</sub> -S	S-CH <sub>2</sub> -	н	
-CH <sub>2</sub> -S-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	20
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-S-CH <sub>2</sub> -	Н	
—-сн <sub>2</sub> —-сн	CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	Н	25
Н	CH <sub>3</sub>	Н	30
н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	
Н	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	35
Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	н	
н	Δ_	Н	40
н	<u>.</u>	Н	45
н	<u></u>	H	50
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	55

	Α.,	D	В
5	CH₃	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н
	CH <sub>3</sub>	C₃H <sub>7</sub>	Н
10	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
	CH <sub>3</sub>	_	н
15	СН₃		Н
<b>20</b> <b>25</b>	CH₃	$\bigcirc$	Н
	C₂H₅	CH <sub>3</sub>	н
30	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (1-2-a) genannt:

DE 196 03 332 A1

Tabelle 5

A	В
CH <sub>3</sub>	Н
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н
C₃H <sub>7</sub>	Н
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>

A	В
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>
	CH <sub>3</sub>
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	

DE 196 03 332 A1

A		В	
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC	OCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	5
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHO	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHO	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	10
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-C	OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(Cl	H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	15
	-CH <sub>2</sub> -(CHCF	H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
	-CH <sub>2</sub> -CH-(	СН <sub>2</sub> )₂—СН— СН <sub>2</sub> —	20
-	-CH₂—CH——(CH	CHCH <sub>2</sub>	25
	СН <sub>2</sub> — СН———————————————————————————————————		30
			40
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		<u>.</u>	45
<del></del>			

Tabelle 6

A	В
CH <sub>3</sub>	Н
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	н
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	н
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н
CH₃	CH <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
C₃H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>

DE 196 03 332 A1

		_
A	В	
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1
_	CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	1:
<u></u>	CH <sub>3</sub>	25
-((		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		30
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -		35
-(0	H <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		40
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		45
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		50
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	55
		33

DE 196 03 332 A1

В
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
-CH <sub>2</sub> -(CHCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
-CH <sub>2</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH-
—сн <sub>2</sub> —сн——сн—сн <sub>2</sub> —

DE 196 03 332 A1

Tabelle 7

A	В	15
CH <sub>3</sub>	Н	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н	20
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	20
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	25
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	Δ.
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н	30
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	н	
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	35
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	,
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	40
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	45
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	50

_			
	A	В	
5	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	
	C₂H₅	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
10	C₃H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	
		CH₃	
15		CH₃	
20	$\bigcirc$	CH₃	
<b>25</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
30	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		
35	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -		
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -		
40	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
45	-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		
50	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		

DE 196 03 332 A1

A		В	
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHO	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	5
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHO	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHO	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	10
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-C	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(Cl	H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	15
	-CH <sub>2</sub> -(CHCF	H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
	-CH <sub>2</sub> -CH-(	CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —CH— CH <sub>2</sub> —	20
	-CH <sub>2</sub> —CH—— ——(CH	CH—CH <sub>2</sub> —	25
(	CH <sub>2</sub> —CH——(CH <sub>2</sub> )	— CH — (CH₂)₂—	30 35
			40
		<u>.</u>	45
			50

Tabelle 8

15			

A	В
CH <sub>3</sub>	Н
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н .
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	н
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	н
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
C₂H₅	CH <sub>3</sub>
C₃H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	СН <sub>3</sub>
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>

DE 196 03 332 A1

		-
A	В	
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1
Δ_	CH <sub>3</sub>	
	CH <sub>3</sub>	15
	CH <sub>3</sub>	20
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		30
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -		35
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		45
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		50
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-(	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-
		55

DE 196 03 332 A1

A B
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHi-OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
-CH <sub>2</sub> -(CHCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -
-CH <sub>2</sub> -CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH
-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -
—СH <sub>2</sub> —СН——СН—(СH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> — (СН <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —

0

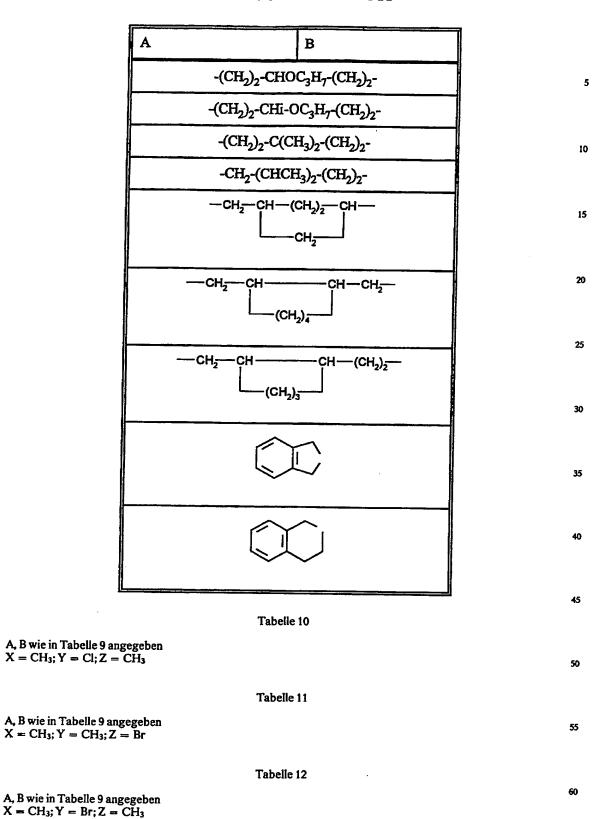
Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-3-a) genannt:

DE 196 03 332 A1

Tabelle 9

A	В
CH <sub>3</sub>	Н
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Н
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	н
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Н
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	Н
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>
i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH₃
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
s-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>

A	В
t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
C₃H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
	CH <sub>3</sub>
	CH₃
<u></u>	CH₃
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -



Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-5-a) genannt:

Tabelle 13

D—O CH<sub>3</sub>

1	n
	v

	A	D
15	H	CH <sub>3</sub>
	Н	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
20	Н	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
25	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
	Н	CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
30	CH₃	————————————————————————————————————

DE 196 03 332 A1

A	D	
CH <sub>3</sub>		5
CH₃	——————————————————————————————————————	10
CH <sub>3</sub>	CI CI	20
CH₃	—()—ocf,	25
	СН3	30
Н		35
CH <sub>3</sub>		40
CH₃	——————————————————————————————————————	45
CH <sub>3</sub>	· ————————————————————————————————————	50 55

	A	D
5	CH₃	— N
10	н	CH <sub>3</sub> N CH <sub>3</sub>
13		
	CH₃	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>
20	СН₃	C₃H₅
	Н	C₃H₄Cl
25	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	
	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	
30	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Tabelle 14

A und D wie in Tabelle 13 angegeben  $X = CH_3$ ; Y = Cl;  $Z = CH_3$ 

40 Tabelle 15

A und D wie in Tabelle 13 angegeben  $X = CH_3$ ;  $Y = CH_3$ ; Z = Br

45 Tabelle 16

A und D wie in Tabelle 13 angegeben  $X = CH_3$ ; Y = Br;  $Z = CH_3$ 

Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-6-a) genannt:

65

60

Tabelle 17

A—————————————————————————————————————	5 1 <sub>3</sub>
O CH <sub>3</sub>	10
A	15
CH <sub>3</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	20
——————F	25
———F CI	30
	35
Toballa 10	40
Tabelle 18  A wie in Tabelle 17 angegeben  X = CH <sub>3</sub> ; Y = Cl; Z = CH <sub>3</sub>	45
Tabelle 19  A wie in Tabelle 17 angegeben $X = CH_3; Y = CH_3; Z = Br$	. <b>50</b>

A wie in Tabelle 17 angegeben  $X = CH_3$ ; Y = Br;  $Z = CH_3$ 

Verwendet man gemäß Verfahren (A) N-[(2-Chlor-4,6-dimethyl)-phenylacetyl]-1-amino-4-ethyl-cyclohexan-carbonsäureethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgen-des Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Tabelle 20

65

55

Verwendet man gemäß Verfahren (B) O-[(2-Chlor-4,6-dimethyl)-phenylacetyl]-hydroxyessigsäureethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (C) 2-[(2-Brom-4,6-dimethyl)-phenyl]-4-(4-methoxy)-benzylmercapto-4-methyl-3-oxo-valeriansäure-ethylester, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$H_3CO$$
 $H_3C$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

40

45

55

60

65

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (E) (Chlorcarbonyl)-2-[(2-brom-4,6-dimethyl)-phenyl]-keten und Aceton als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (F) (Chlorcarbonyl)-2-[(4-brom-2,6-dimethyl)-phenyl]-keten und Thiobenzamid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

20

Verwendet man gemäß Verfahren ( $G\alpha$ ) 3-[(2-Chlor-4,6-dimethyl)-phenyl]-5,5-dimethyl-pyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (G) (Variante  $\beta$ ) 3-[(4-Chlor-2,6-dimethyl)-phenyl]-4-hydroxy-5-phenyl- $\Delta^3$ -dihydrofuran-2-on und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (H) 8-[(4-Brom-2-ethyl-6-methyl)-phenyl]-1,6-diaza-bicyclo-(4,3,0<sup>1,6</sup>)-no-nan-7,9-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (I), (Variante α) 3-[(2-Chlor-4,6-dimethyl)-phenyl]-4-hydroxy-6-(3-pyri-

dyl)-pyron und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (1), (Variante β) 5-[(2-Brom-4-methyl-6-methyl)-phenyl]-6-hydroxy-2-(4-chlorphenyl)-thiazin-4-on, Schwefelkohlenstoff und Methyliodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:

20

35

45

60

65

Verwendet man gemäß Verfahren (J) 2-[(2-Chlor-4,6-dimethyl)-phenyl]-1,5-trimethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (K) 2-[(2-Chlor-6-ethyl-4-methyl)-phenyl]-4-hydroxy-5-methyl-6-(2-pyridyl)-pyron und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (L) 3-[(4-Brom-2,6-diethyl)-phenyl]-5-cyclopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Na(+)

$$H_3C$$
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 

Verwendet man gemäß Verfahren (M) (Variante α) 3-[(2-Brom-4,6-dimethyl)-phenyl]-4-hydroxy-5,5-tetramethylen-Δ³-dihydro-furan-2-on und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$\begin{array}{c} OH CH_3 \\ O-C-N \\ OBr \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C_2H_5-N=C=O \\ OBr \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \\ \end{array}$$

Verwendet man gemäß Verfahren (M) (Variante β) 3-[(2-Chlor-4,6-dimethyl)-phenyl]-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

$$H_3C$$
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)

in welcher

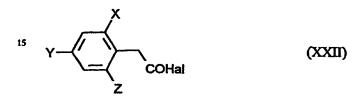
A, B, D, X, Y, Z and  $\mathbb{R}^8$  die oben angegebene Bedeutungen haben, sind neu.

Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Aminosäurederivate der Formel (XXI)

65

in welcher

A, B, R<sup>8</sup> und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXII)



in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Chlor oder Brom steht, acyliert (Chem. Reviews 52, 237—416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. 6, 341—5, 1968) oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XXIII)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der, Formel (XXIII)

50 in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXIII), wenn man Aminosäuren der Formel (XXIV)

in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXII)

in welcher 10

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht.

nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

Die Verbindungen der Formel (XXII) sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXII) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäuren 15 der Formel (XXV)

$$Y \longrightarrow X$$
 $CO_2H$ 
(XXV)

in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogenierungsmitteln (z. B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z. B. 30 gegebenenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenchlorid) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C, bevorzugt von -10°C bis 100°C, umsetzt. Die Verbindungen der Formel (XXV) sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXV) beispielsweise, indem man substituierte Phenylessigsäureester der Formel (XXVI)

35

45

$$Y - \bigcup_{Z = CO_2R^8}^{X}$$
 (XXVI)

in welcher

X, Y, Z und R8 die oben angegebene Bedeutung haben,

in Gegenwart einer Säure (z. B. einer anorganischen Säure wie Chlorwasserstoffsäure) oder einer Base (z. B. eines Alkalihydroxids wie Natrium- oder Kaliumhydroxid) und gegebenenfalls eines Verdünnungsmittels (z. B. eines wäßrigen Alkohols wie Methanol oder Ethanol) bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, bevorzugt 50 zwischen 20°C und 100°C, hydrolysiert.

Die Verbindungen der Formel (XXVI) sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXVI) beispielsweise, indem man substituierte 1,1,1-Trichlor-2-phenylethane der Formel (XXVII)

$$Y - \bigvee_{Z} X$$

$$CCI_3$$

$$(XXVII)$$

$$60$$

in welcher 65 X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

zunächst mit Alkoholaten (z. B. Alkalimetallalkoholaten wie Natriummethylat oder Natriumethylat) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z. B. dem vom Alkoholat abgeleiteten Alkohol) bei Temperaturen zwischen 0°C

und 150°C, bevorzugt zwischen 20°C und 120°C, und anschließend mit einer Säure (bevorzugt eine anorganische Säure wie z. B. Schwefelsäure) bei Temperaturen zwischen -20°C und 150°C, bevorzugt 0°C und 100°C, umsetzt (vgl. DE-33 14 249).

Die Verbindungen der Formel (XXVII) sind neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XXVII) beispielsweise, wenn man Aniline der Formel (XXVIII)

in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart eines Alkylnitrits der Formel (XXIX)

 $R^{21}$ —ONO (XXIX)

in welcher

R21 für Alkyl, bevorzugt C1-C6-Alkyl steht,

in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z. B. eines aliphatischen Nitrils wie Acetonitril) bei einer Temperatur von −20°C bis 80°C, bevorzugt 0°C bis 60°C, mit Vinylidenchlorid (CH<sub>2</sub> = CCl<sub>2</sub>) umsetzt (vgl. J. Org. Chem. 53 (1988), 3637).

Die Verbindungen der Formel (XXVIII) und (XXIX) sind bekannte Verbindungen der Organischen Chemie. Kupfer(II)-chlorid und Vinylidenchlorid sind lange bekannt und käuflich.

Die Verbindungen der Formel (XXI) und (XXIV) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (siehe z. B. Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, S. 11-22, 23-27 (1970)).

Die substituierten cyclischen Aminocarbonsäuren der Formel (XXIVa), in der A und B einen Ring bilden, sind im allgemeinen nach der Bucherer-Bergs-Synthese oder nach der Strecker-Synthese erhältlich und fallen dabei jeweils in unterschiedlichen Isomerenformen an. So erhält man nach den Bedingungen der Bucherer-Bergs-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als β bezeichnet), in welchen die Reste R und die Carboxylgruppe äquatorial stehen, während nach den Bedingungen der Strecker-Synthese vorwiegend die Isomeren (im folgenden der Einfachheit halber als α bezeichnet) anfallen, bei denen die Aminogruppe und die Reste R äquatorial stehen.

**Bucherer-Bergs-Synthese** 

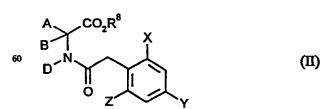
Strecker-Synthese

<sup>50</sup> (β-Isomeres)

55

(\alpha-Isomeres)

(L. Munday, J. Chem. Soc. 4372 (1961); J.T. Eward, C. Jitrangeri, Can. J. Chem. 53, 3339 (1975). Weiterhin lassen sich die bei dem obigen Verfahren (A) verwendeten Ausgangsstoffe der Formel (II)



in welcher

A, B, D, X, Y, Z und  $\mathbb{R}^8$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, herstellen, wenn man Aminonitrile der Formel (XXX)

$$H - N C \equiv N$$
 (XXXX)

in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXII)

15

in welcher

X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben, zu Verbindungen der Formel (XXXI)

25

30

35

20

10

$$Y \xrightarrow{Z} O \xrightarrow{N} C \equiv N$$
(XXXXI)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, umsetzt,

und diese anschließend einer sauren Alkoholyse unterwirft.

40

Die Verbindungen der Formel (XXXI) sind ebenfalls neu.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (III)

in welcher

A, B, X, Y, Z und R<sup>8</sup> wie oben angegebenen Bedeutungen haben, sind neu

55

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (III) beispielsweise, wenn man 2-Hydroxycarbonsäureester der Formel (XXXII)

in welcher

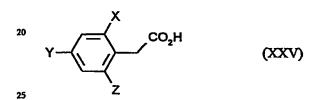
A, B und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Phenylessigsäurehalogeniden der Formel (XXII)

in welcher

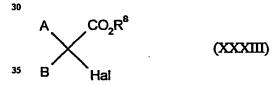
X, Y, Z und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben, acyliert (Chem. Reviews 52, 237 – 416 (1953)).

Weiterhin erhält man Verbindungen der Formel (III), wenn man substituierte Phenylessigsäuren der Formel (XXV)



in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit α-Halogencarbonsäureestern der Formel (XXXIII)



in welcher

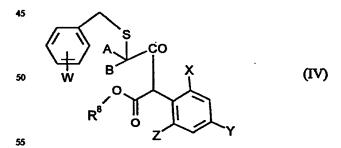
A, B und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht,

alkyliert.

Die Verbindungen der Formel (XXXIII) sind käuflich.

Die bei dem obigen Verfahren (C) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IV)



in welcher

A, B, W, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Man erhält die Verbindungen der Formel (IV) beispielsweise, wenn man substituierte Phenylessigsäureester der Formel (XXVI)

$$Y - \left(\sum_{Z}^{X} CO_2 R^8\right)$$
 (XXVI)

5

25

45

in welcher X, Y, R<sup>8</sup> und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit 2-Benzylthio-carbonsäurehalogeniden der Formel (XXXIV)

in welcher

A, B und W die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

in Gegenwart von starken Basen acyliert (siehe z. B. M.S. Chambers, E.J. Thomas, D.J. Williams, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1987), 1228).

Die Benzylthio-carbonsäurehalogenide der Formel (XXXIV) sind teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (J. Antibiotics (1983), 26, 1589).

Die beim Verfahren (E) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarbonylketene der Formel (V) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen (vgl. beispielsweise Org. Prep. Proced Int., 7, (4), 155–158, 1975 und DE 19 45 703). Man erhält die Verbindungen der Formel (V)

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chior oder Brom steht,

wenn man

substituierte Phenylmalonsäuren der Formel (XXXV)

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Säurehalogeniden, wie beispielsweise Thionylchlorid, Phosphor(V)chlorid, Phosphor(III)chlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Thionylbromid gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Diethylformamid, Methylsterylformamid oder Triphenylphosphin und gegebenenfalls in Gegenwart von Basen wie z. B. Pyridin oder Triethylamin, bei einer Temperatur zwischen -20°C und 200°C, bevorzugt zwischen 0°C und 150°C, umsetzt.

Die substituierten Phenylmalonsäuren der Formel (XXXV) sind neu. Sie lassen sich aber in einfacher Weise 65 nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z. B. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 517 ff.).

Die für das erfindungsgemäße Verfahren (E) als Ausgangsstoffe benötigten Carbonylverbindungen der For-

mel (VIII) oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa)

5 
$$O$$
  $CH_2-A$   $(VIII)$   $O-C=CH-A$   $R^8'$   $(VIIIa)$   $O-Si-R^8'$   $R^8'$ 

in welchen

10

A, D und R<sup>8'</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind käufliche, allgemeine bekannte oder nach bekannten Verfahren zugängliche Verbindungen.

Die Herstellung der zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) als Ausgangsstoffe benötigten Ketensäurechloride der Formel (V) wurden bereits beim erfindungsgemäßen Verfahren (E) beschrieben. Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) benötigten Thioamide der Formel (IX)

$$\begin{array}{ccc}
& H_2N \\
& & C-A
\end{array} \qquad (IX)$$

in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat,

sind allgemein in der Organischen Chemie bekannte Verbindungen.

Die beim Verfahren (G) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (I-4-a) sind bekannt und/oder lassen sich in einfacher Weise nach bekannten Methoden herstellen (vgl. and WO 92/16510).

Man erhält die Verbindungen der Formel (I-4-a) beispielsweise, wenn man

Verbindungen der Formel (V)

in welcher

50

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

Verbindungen der Formel (VI)

R8, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Hydrazinen der Formel (VII)

in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels,

wobei verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie, nur im Fall, daß Verbindungen der Formel (VI) eingesetzt werden, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert-Butanol, und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, wobei in dem Fall, daß Verbindungen der Formel (V) eingesetzt werden, anorganische Basen, insbesondere Alkali- oder Erdalkalicarbonate wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Calciumcarbonat sowie organische Basen wie beispielsweise Pyridin oder 10 Triethylamin in Betracht kommen und in dem Fall, daß Verbindungen der Formel (VI) eingesetzt werden, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z. B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt 15 werden können, Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium, Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat in Betracht kommen, bei Temperaturen zwischen -20°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 150°C umsetzt.

Die Malonsäureester der Formel (VI)

$$Y - \bigvee_{Z}^{X} CO_{2}R^{8}$$

$$CO_{2}R^{8}$$

$$(VI),$$

20

30

35

in welcher

R8, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, sind neu.

Sie lassen sich nach allgemein bekannten Methoden der Organischen Chemie darstellen (vgl. z. B. Tetrahedron Lett. 27, 2763 (1986) und Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 587 ff.).

Die Hydrazine der Formel (VII)

A-NH-NH-D (VII),

in welcher

A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind teilweise bekannt und/oder nach literaturbekannten Methoden herstellbar (vgl. beispielsweise Liebigs Ann. Chem. 585 6 (1954); Reaktionen der organischen Synthese, C. Ferri, Seite 212, 513; Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1978; Liebigs Ann. Chem. 443, 242 (1925); Chem. Ber. 98, 2551 (1965), Ep 508 126).

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (G), (H), (I), (K), (L) und (M) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (X), Carbonsäureanhydride der Formel (XI), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäureester der Formel (XII), Chlormonothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (XIII), Alkylhalogenide der Formel (XIV), Sulfonsäurechloride der Formel (XV), Phosphorverbindungen der Formel (XVI) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (XVII) und (XVIII) und Isocyanate der Formel (XIX) und Carbamidsäurechloride der Formel (XX) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.

Die Verbindungen der Formeln (VII), (VIII), (IX) bis (XXI), (XXIV) und (XXXII) bis (XXXIV) sind darüber hinaus aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt und/oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen.

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (II), in welcher A, B, D, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in 55 Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z. B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können.

Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponente der Formel (II) und die deprotonierende Base im allgemeinen in äquimolaren bis etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (B) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (III), in welcher A, B, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol eingesetzt werden.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z. B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrial-kyl(C<sub>8</sub>—C<sub>10</sub>)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (B) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (III) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (IV) in welcher A, B, W, X, Y, Z und R<sup>8</sup> die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Säure und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels intramolekular cyclisiert.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Chloroform, Ethylenchlorid, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon. Weiterhin können Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, iso-Propanol, Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol eingesetzt werden.

Gegebenenfalls kann auch die eingesetzte Säure als Verdünnungsmittel dienen.

Als Säure können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen anorganischen und organischen Säuren eingesetzt werden, wie z. B. Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Alkyl-, Aryl- und Haloalkylsulfonsäuren, insbesondere werden halogenierte Alkylcarbonsäuren wie z. B. Trifluoressigsäure verwendet.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (IV) und die Säure z. B. in äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch gegebenenfalls auch möglich, die Säure in katalytischen Mengen einzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Carbonylverbindungen der Formel (VIII) oder deren Silylenolether der Formel (VIIIa) mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (E) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie o-Dichlorbenzol, Tetralin, Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid oder N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base oder N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) wird vorzugsweise unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (VIII) und (V) und gegebenenfalls den Säureakzeptor im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Thioamide der Formel (IX) mit Ketensäurehalogeniden der Formel (V) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (F) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie o-Dichlorbenzol, Tetralin, Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (IX) und (V) und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren ( $G\alpha$ ) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (X) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Ga) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, Nitrile wie Acetonitril und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Ga) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethylanilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Gα) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen –20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Gα) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (X) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren 50 Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (Gβ) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Gß) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (Gβ) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht 60 kommen.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Gβ) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und -100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (GB) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (XI) im allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethiolestern der Formel (XII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Säurebindemittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (H) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetalloxate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (H) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethiolestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Nitrile wie Acetonitril, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (H) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (H) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (XII) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Das erfindungsgemäße Verfahren (I) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit (Ia) Verbindungen der Formel (XIII) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels oder (Iß) Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der Formel (XIV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (Iα) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) ca.

1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (XIII) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Carbonsäureester, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Acetonitril, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z. B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-6-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren (IB) setzt man pro Mol Ausgangsverbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils die äquimolare Menge bzw. einen Überschuß Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50°C und insbesondere bei 20 bis 30°C.

Oft ist es zweckmäßig zunächst aus den Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) durch Zusatz einer Base (wie z. B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindungen (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils so lange mit Schwefelkohlenstoff um, bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z. B. nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur.

Als Basen können beim Verfahren (IB) alle tiblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetallhydride, Alkalimetallakoholate, Alkali- oder Erdalkalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate oder Stickstoffbasen. Genannt seien beispielsweise Natriumhydrid, Natriummethanolat, Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Triethylamin, Dibenzylamin, Diisopropylamin, Pyridin, Chinolin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloundecen (DBU).

Als Verdünnungsmittel können bei diesem Verfahren alle üblichen Lösungsmittel verwendet werden.

Vorzugsweise sind verwendbar aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Ethylenglykol, Nitrile wie Acetonitril, Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Amide wie Dimethylformamid oder andere polare Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (XIV) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70°C und insbesondere bei 20 bis 50°C. Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (J) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (J) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-1-a bis I-6-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (XV) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Das Verfahren (J) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z. B. 10 Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-6-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei 15 Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (K) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (XVI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (K) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formeln (I-1-e) bis (I-6-e) auf 20 1 Mol der Verbindungen (I-1-a) bis (I-6-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (XVI) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

Das Verfahren (K) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Halogenkohlenwasserstoffe, Carbonsäureester, Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der Organischen Chemie. Die Endprodukte werden vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d. h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum gereinigt.

Das Verfahren (L) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) 35 jeweils mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (XVII) oder Aminen der Formel (XVIII), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (L) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (L) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (M) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) jeweils mit (Mα) Verbindungen der Formel (XIX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (Mβ) mit Verbindungen der Formel (XX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Bei Herstellungsverfahren (M $\alpha$ ) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XIX) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

Das Verfahren (Ma) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone oder Sulfoxide.

50

55

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren (Mβ) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-6-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XX) bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Carbonsäureester, Nitrile, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid einge- 60 setzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z. B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-1-a) bis (I-6-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, 65 beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

#### 196 03 332 A1 DE

Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z. B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. Blaniulus guttulatus

Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. Geophilus carpophagus, Scutigera spec.

Aus der Ordnung der Symphyla z. B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z. B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z. B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis, Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z. B. Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Anoplura z. B. Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp.

Aus der Ordnung der Mallophaga z. B. Trichodectes spp., Damalinea spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z. B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci.

Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex

lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z. B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp. Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Spodoptera exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Acanthoscelides obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varive stis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Antho nomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Cono derus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solsti tialis, Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis,

Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z. B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

Aus der Ordnung der Arachnida z. B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

Aus der Ordnung der Acarina z. B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp, Psoroptes spp, Chorioptes spp, Sarcoptes spp, Tarsonemus spp, Bryobia praetiosa, Panonychus spp, Tetranychus spp.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus. Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Larven des Meerettichblattkäfers (Phaedon cochleariae) oder gegen die Larven der grünen Reiszikade (Nephotettix cincticeps) gegen die Raupen der Kohlschabe (Plutella maculipennis).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die zur Unkrautbekämpfung notwendigen Dosierungen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe liegen zwischen 0,001 und 10 kg/ha, vorzugsweise zwischen 0,005 und 5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z. B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotola, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum,

Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cycnodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Sachharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z. B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z. B. Forst, Ziergehölz-, Obst, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich sehr gut zur selektiven Bekämpfung monokotyler Unkräuter in dikotylen Kulturen im Vor- und Nachlaufverfahren. Sie können beispielsweise in Baumwolle oder Zuckerrüben mit sehr gutem Erfolg zur Bekämpfung von Schadgräser eingesetzt werden.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z. B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z. B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische 45 Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u. a.

Besonders günstige Mischpartner sind z. B. die folgenden:

### **Fungizide**

55

2-Aminobutan; 2-Anilino-4-methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin; 2',6'-Dibromo-2-methyl-4'-trifluoromethoxy-4'-trifluoro-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid; 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamid; (E)-2-Methoxyimino-N-methyl-2-(2-phenoxyphenyl)-acetamid; 8-Hydroxyquinolinsulfat; Methyl-(E)-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat; Methyl-(E)-methoximino-[alpha-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetat; 2-Phenylphenol (OPP), Aldimorph, Ampropylfos, Anilazin, Azaconazol,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazole, Bupirimate, Buthiobate,

Calciumpolysulfid, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Chinomethionat (Quinomethionat), Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprofuram, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol,

Dimethomorph, Diniconazol, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithion, Ditalimfos, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Epoxyconazole, Ethirimol, Etridiazol,

Fenarimol, Fenbuconazole, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzone, Fluazinam, Fludioxonil, Fluoromide, Fluquinconazole, Flusilazole, Flusulfamide, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fthalide, Fuberidazol, Furalaxyl, Furmecyclox,

Guazatine.

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iprobenfos (IBP), Iprodion, Isoprothiolan,

Kasugamycin, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat,

Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metsulfovax, Myclobutanil,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxycarboxin,

Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Phthalid, Pimaricin, Piperalin, Polycarbamate, Polyoxin, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propiconazole, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon,

Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thiophanat-methyl, Thiram, Tolclophos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Validamycin A, Vinclozolin,

Zineb, Ziram

25

#### **Bakterizide**

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

30

#### Insektizide/Akarizide/Nematizide

Abamectin, Abamectin, AC 303 630, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus thuringiensis, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyluthrin, Bifenthrin, BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxin, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA 157 419, CGA 184699, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin,

Cyromazin,
Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton, Edifenphos, Emamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Flucycloxuron, Flucythrinat, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocarb,

HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,

Imidacloprid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivemectin, Lamda-cyhalothrin, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mervinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin,

Naled, NC 184, NI 25, Nitenpyram Omethoat, Oxamyl, Okydemethon M, Oxydeprofos,

Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phosphamdon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Primiphos A, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyradaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen, Ouinalphos.

RH 5992.

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tebufenozid, Tebufenpyrad, Tebupirimphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, XMC, Xylylcarb, YI 5301/5302, Zetamethrin.

65

#### Herbizide

Beispielsweise Anilide, wie z. B. Diflufenican und Propanil; Arylcarbonsäuren, wie z. B. Dichlorpicolinsäure, Dicamba und Picloram; Aryloxyalkansäuren, wie z. B. 24 D, 24 DB, 24 DP, Fluroxypyr, MCPA, MCPP und

Triclopyr; Aryloxy-phenoxyalkansäureester, wie z. B. Diclofop-methyl, Fenoxaprop-ethyl, Fluazifop-butyl, Haloxyfop-methyl und Quizalofop-ethyl; Azinone, wie z. B. Chloridazon und Norflurazon; Carbamate, wie z. B. Chlorpropham, Desmedipham, Phenmedipham und Propham; Chloracetanilide, wie z. B. Alachlor, Acetochlor, Butachlor, Metazachlor, Metolachlor, Pretilachlor und Propachlor; Dinitroaniline, wie z. B. Oryzalin, Pendimethalin und Trifluralin; Diphenylether, wie z. B. Acifluorfen, Bifenox, Fluoroglycofen, Fomesafen, Halosafen, Lactofen und Oxyfluorfen; Harnstoffe, wie z. B. Chlortoluron, Diuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron und Methabenzthiazuron; Hydroxylamine, wie z. B. Alloxydim, Clethodim, Cycloxydim, Sethoxydim und Tralkoxydim; Imidazolinone, wie z. B. Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazapyr und Imazaquin; Nitrile, wie z. B. Bromoxynil, Dichlobenil und Ioxynil; Oxyacetamide, wie z. B. Mefenacet; Sulfonylharnstoffe, wie z. B. Amidosulfuron, Bensulfuron-methyl, Chlorimuron-ethyl, Chlorsulfuron, Cinosulfuron, Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primi- 10 sulfuron, Pyrazosulfuronethyl, Thiolcarbamate, wie z. B. Butylate, Cycloate, Diallate, EPTC, Esprocarb, Molinate, Prosulfocarb, Thiobencarb und Triallate: Triazine. wie z. B. Atrazin, Cyanazin, Simazin, Simetryne, Terbutryne und Terbutylazin; Triazinone, wie z. B. Hexazinon, Metamitron und Metribuzin; Sonstige, wie z. B. Aminotriazol, Benfuresate, Bentazone, Cinmethylin, Clomazone, Clopyralid, Difenzoquat, Dithiopyr, Ethofumesate, Fluorochloridone, Glufosinate, Glyphosate, Isoxaben, Pyrida-15 te, Quinchlorac, Quinmerac, Sulphosate und Tridiphane.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann ferner in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z. B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp.

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z. B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp.

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z. B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp.

Aus der Ordnung der Siphonapterida z. B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp.

Aus der Ordnung der Heteropterida z. B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp.

Aus der Ordnung der Blattarida z. B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp. Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z. B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otabius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemaphysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp.

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z. B. Acarapis spp., Cheyletiella 50 spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp.

Beispielsweise zeigen sie eine hervorragende Wirksamkeit gegen Boophilus microplus und Lucilia cuprina.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z. B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z. B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z. B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so daß durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u. a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrich-

tungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel 1 eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie

Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz und Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und

Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen: Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis

60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittel gemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom

Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α-Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, daß das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und daß das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittel-

gemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z. B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur-und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten.

15 Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30% des Bindemittels (bezogen auf 100% des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z. B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z. B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und 35 Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, M-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron und Triflumuron,

sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolylfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gehen aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

### Herstellungsbeispiele

### Beispiel (I-1-a-1)

H<sub>3</sub>C CH<sub>3</sub>

OH

Br

60

45

Zu 20,42 g (0,181 Mol) Kalium-tert.-butylat in 70 ml absolutem Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei Rückflußtemperatur 32,6 g der Verbindung gemäß Beispiel (II-1), gelöst in 200 ml absolutem Toluol, und rührt noch 1,5 Stunden bei dieser Temperatur.

Zur Aufarbeitung verdünnt man mit Wasser, trennt die Phasen, extrahiert die Toluolphase mit Wasser und säuert die vereinten wäßrigen Phasen mit konz. HCl an. Das Produkt wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet und schließlich in Methyl-tert.-butyl-(MTB)-ether/n-Hexan verrührt, abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 20,6 g (68% der Theorie); Fp.: > 220°C.
Analog zu Beispiel (I-1-a-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die in der nachfolgenden Tabelle 21 aufgeführten Verbindungen der Formel (I-1-a) erhalten.

Tabelle 21

В

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

Α

i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>

-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-

-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-

-(CH2)2-CHCH3-(CH2)2-

-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CHCH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-

-(CH2)3-CHCH3-CH2-

-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-

-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-

D

Н

Н

H

H

Н

Н

Н

H

Н

Fp.:

°C

211

201

183

>220

196

>220

194

>220

>220

Iso-

mer

ß

ß

ß

ß

ß

20	

Bsp.-

I-1-a-2

I-1-a-3

I-1-a-4

I-1-a-5

I-1-a-6

I-1-a-7

I-1-a-8

I-1-a-9

I-1-a-10

Nr.

 $\mathbf{x}$ 

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

C2H5

Y

Br

Br

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

Br

Z

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

Br

Br

Br

Br

Cl

CH<sub>3</sub>

5

10

15

25

30

35

45

50

55

60

65

40

BspNr.	x	Y	Z	В	A	D	Fp.:	Iso-
ļ	<del> </del>		<del> </del>				°C	mer
I-1-a-11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOC	H <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	124	В
I-1-a-12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	н	>220	-
I-1-a-13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	н	-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub>	-СНСН3-	>220	cis
I-1-a-14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Вг	Н	-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub>	-СНСН3-	>220	trans
I-1-a-15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	Н	-CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> -0	CH <sub>2</sub> -	>220	-
I-1-a-16	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		>220	-
I-1-a-17	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	Н	н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	>220	-
I-1-a-18	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCI	H <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	>220	В
I-1-a-19	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub>	)2-	Н	>220	-
I-1-a-20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	>220	ß
I-1-a-21	CH <sub>3</sub>	CI	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	>220	В
I-1-a-22	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH	H <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	>220	В
I-1-a-23	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	СН3	CH <sub>3</sub>	Н	>220	-
I-1-a-24	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHOCH	H <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	>220	ß
I-1-a-25	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CHCH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	196	ß
I-1-a-26	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	>220	-
I-1-a-27	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CI	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub>	)2-	Н	>220	-
I-1-a-28	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	н	>220	-

Zu 4,37 g der Verbindung gemäß Beispiel (I-1-a-1) in 70 ml absolutem Methylenchlorid und 2,52 ml (18 mMol) Triethylamin tropft man bei 0°C bis 10°C 1,9 ml (18 mMol) Isobuttersäurechlorid, gelöst in 5 ml absolutem Methylenchlorid. Man rührt bei Raumtemperatur, bis nach dünnschichtchromatographischer (DC) Kontrolle die Umsetzung beendet ist.

Zur Aufarbeitung wäscht man 2 mal mit 0.5 N NaOH, trocknet und dampft ein. Das Rohprodukt wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1,70 g (32% der Theorie); Fp.: 208° C.
Analog zu Beispiel (I-1-b-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die in der nachfolgenden Tabelle 22 aufgeführten Beispiele der Formel (I-1-b) erhalten.

Tabelle 22

20 F										
	Bsp Nr.	Х	Y	Z	В	A	D	R <sup>1</sup>	Fp.: °C	Iso- mer
25	I-1-b-2	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC	H <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	CH <sub>3</sub> -	209	ß
	I-1-b-3	СН3	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	212	В
30	I-1-b-4	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHC	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	н	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -	>220	В
	I-1-b-5	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CHC	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	н	CH <sub>3</sub> -	191	В
35	I-1-b-6	СН₃	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> )₃-CH(	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	Н	ci-	>220	ß
	I-1-b-7	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(0	CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	CH <sub>3</sub> -	178	-
40	I-1-b-8	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(0	CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	i-C₃H <sub>7</sub> -	202	-
	I-1-b-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	н	CH <sub>3</sub> -	181	В
45	I-1-b-10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	208	В
	I-1-b-11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	212	ß
50	I-1-b-12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -	>220	В
	I-1-b-13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	Н	CH <sub>3</sub> -	196	В
	I-1-b-14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	207	ß
55	I-1-b-15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	H	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -	>220	ß
	I-1-b-16	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	Н	H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -	216	ß
60	I-1-b-17	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	Н	ci—	>220	В
65	I-1-b-18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	н	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-	>220	-

Bsp Nr.	х	Y	Z	В	A	D	R <sup>1</sup> ·	Fp.: °C	Iso- mer
I-1-b-19	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>2</sub>	214	ß
I-1-b-20	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	>220	ß
I-1-b-21	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH-	193	В
I-1-b-22	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	CH <sub>3</sub> -	222	В
I-1-b-23	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	161	В
I-1-b-24	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	171	В
I-1-b-25	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>2</sub> -	166	В
I-1-b-26	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(	CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	211	-
I-1-b-27	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(	CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	205	_
I-1-b-28	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(	OCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	>220	В
I-1-b-29	CH <sub>3</sub>	CI	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	214	В
I-1-b-30	CH <sub>3</sub>	CI	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>2</sub> -	168	В
I-1-b-31	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	н	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	190	ß
I-1-b-32	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CI	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	н	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-CH <sub>2</sub> -	153	ß
I-1-b-33	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	182	-
I-1-b-34	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	183	-
I-1-b-35	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CI	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		н	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	>220	-
I-1-b-36	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CI	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	i-C₃H <sub>√</sub>	OI	-
I-1-b-37	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	Öl	-

Beispiel (I-1-c-1)

Zu 4,37 g der Verbindung gemäß Beispiel (I-1-a-1) in 70 ml absolutem Methylenchlorid und 1,7 ml (12 mMol) Triethylamin tropft man bei 0°C bis 10°C 1,2 ml Chlorameisensäureethylester in 3 ml absolutem Methylenchlorid. Man rührt bei Raumtemperatur, bis nach DC-Kontrolle die Umsetzung beendet ist.

#### 196 03 332 A1 DE

Zur Aufarbeitung wäscht man 2 mal mit 0.5 N NaOH, trocknet und dampft ein. Das Rohprodukt wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 3,60 g (68% der Theorie); Fp.: > 220°C.

Analog zu Beispiel (I-1-c-1) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die in der nachfolgenden Tabelle 23 aufgeführten Verbindungen der Formel (I-1-c) hergestellt.

Tabelle 23

Bsp Nr.	x	Y	Z	В	A	D	L	М	R <sup>2</sup>	Fp.: °C	Iso-
I-1-c-2	СН3	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCF	I <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H	0	0	C³H²-	217	ß
I-1-c-3	СН3	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CF	L)2-	H	0	0	C₂H₅-	>220	-
[-1-c-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCH	I <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H	0	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	167	В
I-1-c-5	CH3	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sup>2</sup> )3-CHCi	i <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	H	0	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	193	В
I-1-0-6	CH <sub>3</sub>	СН3	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH	12)2-	н	0	0	C₂H₅-	217	-
I-1-c-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCi	H <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H	0	0	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	201	В
I-1-c-8	СН3	СН3	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCi	H <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	н	0	0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	>220	В
I-1-c-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCI	H <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H	0	0	CeH5-CH2	>220	В
I-1-c-10	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CHCi	H <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H	0	0	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	174	В
l-1-0-11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	СН3	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CI	1 <sup>2</sup> ) <sup>1</sup> .	Н	0	0	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	>220	•
I-1-0-12	CH3	CI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	0	0	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	157	-
ľ-1-0-13	СН3	CH <sub>3</sub>	а	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -CHCl	H <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H	0	0	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	193	В
I-1-0-14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CI	СН3	CH <sub>3</sub>	н	0	0	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	118	-
I-1-¢-15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CI	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(C	H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	. н	0	0	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	>220	-
I-1-c-16	CH <sub>3</sub>	СН3	CI	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(C	H <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H	0	0	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	205	-
I-1-c-17	СН,	CH,	Br	н	-(CH <sub>2</sub> )-		0	s	i-C₃H <sub>T</sub>	Ōι	
I-1-c-18	CH <sub>3</sub>	СН3	Br	н	-(CH <sub>2</sub> )4		0	s	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	Ōi	-
I-1-0-19	СН3	СН3	Br	Н	н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0	s	i-C <sub>3</sub> H <sub>T</sub>	124	1.
I-1-c-20	CH3	CH3	Br	н	н	i-C₃H₁	0	s	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	169	1.

## Beispiel I-1-d-1

15

35

45

60

65

3,64 g der Verbindung gemäß Beispiel I—1-a-5 und 1,4 ml Triethylamin in 50 ml Abs. Methylenchlorid werden bei 0 bis 10°C mit 0,8 ml Methansulfonsäurechlorid in 5 ml abs. Methylenchlorid versetzt und anschließend bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion (Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie (DC)) wird 2 mal mit 50 ml 0,5 N NaOH gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, eingeengt und der Rückstand aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 2,90 g (65% der Theorie), Fp. > 220°C.

### Beispiel (II-1)

23,1 g 2,6-Dimethyl-4-brom-phenylessigsäure gemäß Beispiel (XXV-1) und 17,7 ml (0,24 Mol) Thionylchlorid werden bei 80°C bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Bei 50°C wird überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert und der Rückstand in 100 ml absolutem THF aufgenommen. Diese Lösung tropft man bei 0°C bis 10°C zum Gemisch von 20,9 g 1-Amino-3-methyl-cyclohexancarbonsäuremethylester in 200 ml absolutem THF und 30,8 ml (0,22 Mol) Triethylamin.

Zur Aufarbeitung wird abgesaugt, mit THF gewaschen, eingedampft und der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen. Man wäscht mit 0.5 N HCl, trocknet, dampft ein und kristallisiert den Rückstand aus MTB-Ether/n-Hexan um.

Ausbeute: 32,60 g (80% der Theorie); Fp.: 137°C.

Zu 42 g (0,428 Mol) konz. Schwefelsäure gibt man bei 30 bis 40°C 28,8 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXXI-1) in 170 ml Methylenchlorid und rührt noch 2 Stunden bei dieser Temperatur. Dann tropft man 57 ml absolutes Methanol so zu, daß sich eine Temperatur von 40°C einstellt. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 6 Stunden bei 40 bis 70°C.

Zur Aufarbeitung gießt man auf Eis, extrahiert mit Methylenchlorid, wäscht mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, trocknet und dampft ein. Das Rohprodukt wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 20,7 g (65% der Theorie); Fp.: 172°C.

Analog zu den Beispielen (II-1) und (II-2) bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die in der nachfolgenden Tabelle 24 aufgeführten Verbindungen der Formel (II) hergestellt.

Tabelle 24

Y X O A B  $CO_2R^8$ (II)

6										
15	Bsp Nr.	X	Y	Z	В	A	D	R <sup>8</sup>	Fp.: °C	Iso- mer
	П-3	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	CH3-(CH2)2-	Н	CH <sub>3</sub>	168	ß
20	II-4	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	CH <sub>3</sub>	162	
	II-S	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	CH3-(CH2)2-	н	CH <sub>3</sub>	129	ß
	11-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	CH3-(CH2)2-	H	CH <sub>3</sub>	157	ß
25	II-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	H	CH <sub>3</sub>	127	В
	II-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	CH <sub>3</sub>	163	-
	II-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	183	-
30	II-10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH	IOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	CH <sub>3</sub>	146	ß
	II-11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	н	CH <sub>3</sub>	141	-
	II-12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	Н	-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -CH	ICH3-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	46	trans*
35	II-13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	Н	-CH <sub>2</sub> -S-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Ōl	-
	II-14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	н	Н і-	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Ōl	-
	II-15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	Н	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		$C_2H_5$	Öl	
40	П-16	СН3	CH <sub>3</sub>	Br	Н	-CH <sub>2</sub> -CHCH <sub>3</sub> -CF	ICH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	ŌI	cis*
	II-17	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CI	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CI	IOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	CH <sub>3</sub>	45	β
	II-18	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CI	ICH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H	CH <sub>3</sub>	110	ß
45	II-19	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CI	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CI	ICH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -	Н	CH <sub>3</sub>	40	ß
	II-20	CH <sub>3</sub>	CH3	Cl	CH <sub>3</sub>	СН,	Н	CH <sub>3</sub>	134	-
	II-21	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Cl	HOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	132	ß
50	II-22	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	162	-
	II-23	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -Cl	HCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	163	ß
	II-24	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	163	-
55	II-25	CH <sub>3</sub>	CI	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C	HCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	н	CH <sub>3</sub>	179	В
	II-26	CH <sub>3</sub>	CI	CH <sub>3</sub>	СН	CH <sub>3</sub>	H_	CH₃	172	<u> -</u>
	II-27	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	н	CH <sub>3</sub>	148	<u> </u>
60	II-28	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH,	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Н	CH <sub>3</sub>	93	-
	II-29	СН₃	CH <sub>3</sub>	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C	HOCH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	138	В

Beispiel (XXXI-1)

23,1 g 2,6-Dimethyl-4-bromphenylessigsäure gemäß Beispiel (XXV-1) und 17,7 ml Thionylchlorid werden bei 80°C gerührt, bis die Gasentwicklung beendet ist. Dann wird überschüssiges Thionylchlorid bei 50°C im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 100 ml absolutem THF aufgenommen und bei 0 bis 10°C zu einer Mischung von 11,2 g des Amins der Formel (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC(CH<sub>2</sub>)(CN)NH<sub>2</sub> und 14,4 ml (0,11 Mol) Triethylamin in 100 ml absolutem THF getropft. Anschließend wird noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wird abgesaugt, eingeengt, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, in 0.5 N HCl 20 gewaschen, getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird aus MTB-Ether/n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 28,8 g (85% der Theorie); Fp.: 169°C.

Analog zu Beispiel (XXXI-1) wurden die in der nachfolgenden Tabelle 25 aufgeführten Verbindungen der Formel (XXXI) hergestellt.

Tabelle 25

$$A \xrightarrow{B} N \qquad X \qquad (XXXI)$$

$$Z \qquad (XXXI)$$
30

Bsp Nr.	х	Y	Z	A	В	D	Fp.:	40
XXXI-2	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	206	
XXXI-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	201	45
XXXI-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	i-C₃H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	Н	139	
XXXI-5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	158	50
XXXI-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CI	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	н	180	
XXXI-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CI	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	н	145	55
XXXI-8	CH <sub>3</sub>	CI	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	172	
XXXI-9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	Н	158	60

65

#### 196 03 332 A1 DE

Beispiel (I-2-a-1)

Zu 8,42 g (75 mMol) Kalium-tert-butylat in 50 ml Dimethylformamid (DMF) tropft man bei 0 bis 10°C eine Lösung von 19,8 g (50 mMol) der Verbindung gemäß Beispiel (III-1) in 50 ml DMF und rührt über Nacht bei Raumtemperatur.

Zur Aufarbeitung tropft man das Reaktionsgemisch in 500 ml eiskalte 1N HCl, saugt das ausgefallene Rohprodukt ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuumtrockenschrank. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt noch mit n-Hexan/Aceton ausgekocht.

35

40

45

50

55

60

65

Ausbeute: 13,6 g (77% der Theorie); Fp.: > 250°C.

Analog zu Beispiel (I—2-a-1) wurden die in der nachfolgenden Tabelle 26 aufgeführten Verbindungen der Formel (I-2-a) hergestellt.

Tabelle 26

25	A, OH X	
	B	(I-2-a)
30		, ,

Bsp Nr.	х	Y	Z	A	В	Fp.: °C
I-2-a-2	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	>250
I-2-a-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl		-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	>240

	T					
BspNr.	X	Y	Z	A	В	Fp.:°C
I-2-a-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	239-241
I-2-a-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		268
I-2-a-6	CH <sub>3</sub>	CI	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		238
I-2-a-7	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	223
I-2-a-8	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		258
I-2-a-9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		233-234
I-2-a-10	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	212-215
I-2-a-11	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		240-242
I-2-a-12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	258-259
I-2-a-13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		262-263

$$(CH_3)_3C$$
  $CH_3$   $(I-2-b-1)$ 

Zum Gemisch von 3,52 g (10 mMol) der Verbindung gemäß Beispiel (I—2-a-1) und 1,52 g (15 mMol) Triethylamin in 40 ml Methylenchlorid tropft man unter Eiskühlung eine Lösung von 1,57 g (13 mMol) Pivaloylchlorid in 40 ml Methylenchlorid und rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur.

Zur Aufarbeitung wäscht man nacheinander mit 10% iger Citronensäure, 1N NaOH und NaCl-Lösung, trocknet und dampft ein. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt noch mit wenig Petrolether verrührt.

Ausbeute: 1,95 g (45% der Theorie); Fp.: 107 – 109°C.

Analog zu Beispiel (I-2-b-1) wurden die in der nachfolgenden Tabelle 27 aufgeführten Verbindungen der Formel (I-2-b) hergestellt.

Tabelle 27

(I-2-b)

20	Bsp Nr.	х	Y	Z	A	В	R <sup>1</sup>	Fp.: °C
20	I-2-b-2	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CI	·l <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	150-152
	I-2-b-3	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CI	·l <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -	158-161
25	I-2-b-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CI	ł <sub>2</sub> )5-	t-C <sub>4</sub> -H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -	147-150
	I-2-b-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	-(CI	·I <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	Ŏ1
30	I-2-b-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CI	-(CI	H <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -	160-163
	I-2-b-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	-(CI	H <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	113
35	I-2-b-8	CH <sub>3</sub>	CH₃	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -(	O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	109-110
	I-2-b-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	-(C)	H <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	90-91
	I-2-b-10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	-(C)	H <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -	106-107
40	I-2-b-11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CI	-(C)	H <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	84-85
	I-2-b-12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CI	-(C	H <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	105-106
45	I-2-b-13	CH₃	Cl	CH <sub>3</sub>	-(c	H <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	Öl
	I-2-b-14	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	-(c	H <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -	Öl
50	I-2-b-15	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	148
	I-2-b-16	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	-(C	H <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	Ōl
	I-2-b-17	CH <sub>3</sub>	Ci	CH <sub>3</sub>	-(0	H <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -	83

BspNr.	х	Y	Z	A	В	R <sup>1</sup>	Fp.:°C
I-2-b-18	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	O1
I-2-b-19	CH <sub>3</sub>	CI	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	102
I-2-b-20	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		t-C4H9-	115-116
I-2-b-21	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -	139-140
I-2-b-22	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -	158-159
I-2-b-23	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	t-C4H9-	148-149
I-2-b-24	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	84-85
I-2-b-25	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -	92-93
I-2-b-26	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		i-C₃H <sub>7</sub>	83-84
I-2-b-27	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	106-107
I-2-b-28	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -	126-127
I-2-b-29	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	128-129
l-2-b-30	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	99-100
I-2-b-31	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -	89-90
I-2-b-32	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	83-84
I-2-b-33	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	123-124
I-2-b-34	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	132-135

Analog zur Beispiel I-1-c-1 wurden die in der Tabelle 28 aufgeführten Verbindungen der Formel I-2-c erhalten.

Tabelle 28

BspNr.	х	Y	Z	A	В	L	М	R <sup>2</sup>	Fp.:°C
I-2-c-1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -		0	0	i-C <sub>3</sub> H <sub>T</sub>	Ōl
I-2-c-2	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C	)-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	0	0	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	119-120

#### 196 03 332 DE **A1**

## Beispiel (III-1)

$$\begin{array}{c|c} & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

12,15 g (50 mMol) der Verbindung gemäß Beispiel (XXV-2) und 11,9 g (100 mMol) Thionylchlorid werden in 50 ml Toluol bei 80°C bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Dann wird zur Trockne eingedampft und das so erhaltene rohe Säurechlorid zusammen mit 8,6 g (50 mMol) 1-Hydroxycyclohexancarbonsäureethylester über Nacht in 50 ml Toluol unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird eingeengt.

35

40

45

50

55

60

Ausbeute: 19,8 g (quantitativ); farbloses Öl.

1H-NMR: δ = 1.20 (t, 3H); 1.40—1.80 (m, 8H); 2.15 (m, 2H); 2.25 (s, 3H); 2.35 (s, 3H); 3.90 (s, 2H); 4.15 (g, 2H); 6.95 (m, 1H); 7.25 (m, 1H).

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die in der Tabelle 28 aufgeführten Verbindungen der Formel (III).

## Tabelle 29

25	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	am)
30	z	<b>(</b> )

Bsp Nr.	A	В	х	Y	Z	R <sup>8</sup>	Fp.: °C
III-2	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	Öl
III-3	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	Öl

Bsp Nr.	х	Y	Z	A	В	R <sup>8</sup>	Fp.:°C
Ш-4	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		CH <sub>3</sub>	Öl
Ш-5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	Öl
III-6	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	Öl
Ш-7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	Öl
III-8	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	Öl
Ш-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	-	CH <sub>3</sub>	Öl
Ш-10	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		CH <sub>3</sub>	Ö1
Ш-11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		CH <sub>3</sub>	ÖΙ
III-12	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		CH <sub>3</sub>	Õ1
III-13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		CH <sub>3</sub>	ÖI

Beispiel I-3-a-1

34,0 g (69 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel (IV-1) werden in 70 ml Trifluoressigsäure und 140 ml Toluol 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Trifluoressigsäure in Vakuum entfernt und der Rückstand mit 400 ml Wasser und 120 ml MTB-Ether versetzt. Durch Zugabe von NaOH wird pH 14 eingestellt, dann 2 mal mit MTB-Ether extrahiert. Die wäßrige Phase wird mit HCl angesäuert und 3 mal mit MTB-Ether extrahiert. Nach dem Trocknen wird die organische Phase eingeengt. Ausbeute 13,0 g (55% der Theorie), Fp. 235-238°C.

Analog zu Beispiel I-3-a-1 wurden die in der Tabelle 30 aufgeführten Verbindungen der Formel I-3-a 55 hergestellt.

#### 196 03 332 A<sub>1</sub> DE

BspNr.	х	Y	Z	A	В	Fp.:°C
I-3-a-2	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		255-257
I-3-a-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub>	)5-	>230

Beispiel I - 3-b-1

20 25

30

Unter Eiskühlung tropft man eine Lösung von 0,74 ml (0,89 g; 5,72 mmol) 3-Chlor-2,2-dimethylpropionsäurechlorid in 3 ml Methylenchlorid zum Gemisch von 1,5 g (4,4 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel (I-3-a-1), 0,92 ml Triethylamin und 20 ml Methylenchlorid und rührt anschließend 2 Stunden bei Raumtemperatur.

Dann wäscht man 2 mal mit 10%iger Citronensäure und extrahiert die sauren wäßrigen Phasen mit Methylenchlorid. Die vereinigten organischen Phasen werden 2 mal mit 1N NaOH gewaschen, die wäßrigen alkalischen Phasen mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und eingeengt. Ausbeute 1,65 g (81% der Theorie), Öl. <sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>, ppm

 $\delta = 1,05 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)$ 1,18 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 1,62 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>)

1,95-2,05 (m,  $\overline{2H}$ ,  $C\underline{H}_2CH_3$ ) 2,08 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>)

2,10 (s, 3H, ArCH3) 3,38 (s, 2H, CH2CI)

7,20 (s, 2H, ARH)

Analog zu Beispiel I-3-b-1 wurden die in der Tabelle 31 aufgeführten Verbindungen der Formel I-3-b hergestellt.

55

5

10

15

60

Tabelle 31

15

20

30

35

45

50

65

BspNr.	х	Y	Z	A	В	R <sup>1</sup>	Fp.:°C
I-3-b-2	CH <sub>3</sub>	Вг	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> )	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		105-107
I-3-b-3	CH <sub>3</sub>	Вг	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> )	5-	Cl-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	129-131
I-3-b-4	CH <sub>3</sub>	Вг	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		3-(6-Cl-Pyridyl)-	171-173
I-3-b-5	CH <sub>3</sub>	Вг	CH₃	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		cyclo-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -	176-180
I-3-b-6	CH <sub>3</sub>	Br	CH₃	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	Öl
I-3-b-7	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	cyclo-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -	Öl
I-3-b-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> )	5-	.t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	81-85
I-3-b-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		4-CI-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	1)
I-3-b-10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		ClCH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	112-116
I-3-b-11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		cyclo-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -	Ö1

<sup>1) 1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub>, [ppm],  $\delta$  = 1,4 bis 2,0 (m,10H), 2,15 (s,3H), 2,30 (s,3H), 7,00 (s,1H), 7,30 (s,1H), 7,42 (d,2H), 7,81 (d,2H).

Unter Eiskühlung tropft man eine Lösung von 0,74 ml (5,72 mmol) Chlorameisensaureisobutylester in 3 ml Methylenchlorid zum Gemisch von 1,5 g (4,4 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel (I-3-a-1), 0,92 ml Triethyla-

min und 20 ml Methylenchlorid. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur und arbeitet wie bei Beispiel I—3-b-1 beschrieben auf. Der am Ende verbleibende Rückstand wird mit Petrolether verrührt. Ausbeute 2,0 g (100% der Theorie)

 $^{1}$ H-NMR, CDCl<sub>3</sub>, [ppm],  $\delta = 0,68$  (d, 6H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 1,04 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 1,5—1,6 (m, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 1,71 (m, 2H, CCH<sub>3</sub>) 1,9—2,0 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 2,08 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>) 2,12 (s, 3H, ArCH<sub>3</sub>) 3,61 (d, 2H, OCH<sub>2</sub>) 7,12 (s, 2H, ArH)

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Analog zu Beispiel I-3-c-1 wurden die in der Tabelle 32 aufgeführten Verbindungen der Formel I-3-c hergestellt.

 $R^2-M$  A O X  $B \longrightarrow A O X$  O Z (I-3-c)

Tabelle 32

Bsp Nr.	х	Y	Z	A	В	L	М	R <sup>2</sup>	Fp.:°C
I-3-c-2	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		0	s	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	Ōl
I-3-c-3	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	0	0	4-Cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	ŌI
I-3-c-4	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	СН3	0	s	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -	Ōl
1-3-c-5	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	0	s	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> -	Õ1
I-3-c-6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	•	0	S	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -	124-127

### Beispiel IV-1

50

55

60

65

A: Das Gemisch von 25,0 g (98 mmol) der Verbindung der Formel

$$CH_3O \longrightarrow CH_2 -S -C -COOH$$
 $C_2H_5$ 

1 Tropfen DMF und 17,5 g (147 mmol) Thionylchlorid in 70 ml Toluol wird 5 Minuten bei Raumtemperatur und anschließend bei 100°C bis zum Ende der Gasentwicklung gerührt. Überschüssiges Thionylchlorid wird im Vakuum entfernt.

B: Zum Gemisch von 13,0 g (129 mmol) Diisopropylamin und 71,6 ml (118 mmol) Butyllithium (1,6 M in n-Hexan) in 100 ml THF tropft man bei 0°C 27,7 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXVI-1) in 40 ml THF und rührt 30 Minuten. Dann tropft man das unter A hergestellte Säurechlorid gelöst in 40 ml THF bei 0°C zu und rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur.

Man gibt 350 ml MTB-Ether und einige Tropfen Wasser zu, wäscht 2 mal mit 10%iger Ammoniumchloridlösung, trocknet die organische Phase und engt ein. Das Rohprodukt wird an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel Cyclohexan/Essigester 20/1 bis 5/1). Ausbeute 35,0 g (72% der Theorie).

<sup>1</sup>H-NMR, CDCl<sub>3</sub>, [ppm];  $\delta = 0.9$  bis 1.0 (m, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.7 bis 2.0 (m, 2H), 2.3 bis 2.4 (s, 6H), 3.6 bis 3.8 (m, 8H), 6.7 bis 7.2 (m, 6H)

Analog zu Beispiel IV-1 und gemäß der allgemeinen Beschreibung wurden die in der nachfolgenden Tabelle 45 aufgeführten Verbindungen der Formel IV erhalten.

#### 196 03 332 **A1** DE

Tabelle 33

$$CH_3O \longrightarrow S \longrightarrow X$$

$$Q \longrightarrow X$$

$$Q \longrightarrow X$$

$$Q \longrightarrow X$$

$$R^8 - Q \longrightarrow Y$$
(IV)

Вѕр№г.	х	Y	Z	A	В	R <sup>8</sup>	Fp.:°C
IV-2	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	-	CH <sub>3</sub>	153
IV-3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>		CH <sub>3</sub>	153

Beispiel (I-5a-1)

5,7 (20 mmol) 2-(4-Brom-2,6-dimethylphenyl)-chlorcarbonylketen werden mit 2,0 g (20 mmol) Cyclohexanon in 60 ml Xylol 8 h unter Rückfluß erhitzt. Der ausfallende Niederschlag wird abgetrennt, mit Cyclohexan gewaschen und getrocknet. Man erhält 5,0 g (72% der Theorie) vom Schmelzpunkt 244 bis 245°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (1-5a):

Tabelle 34

BspNr.	х	Y	Z	A	D	Fp[°C]°- ¹H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ): δ [ppm]
I-5-a-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	4-F-Phenyl	Öl
I-5-a-3	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	t-Bu	219-221
I-5-a-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Вг	CH <sub>3</sub>	2-Pyridyl	262-264
I-5-a-5	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-F-Phenyl	210-211
I-5-a-6	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-Pyridyl	104-106
I-5-a-7	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		206-208
I-5-a-8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	CH₃	t-Bu	7,37 (1H,s), 7,07 (1H,s), 2,3 (3H,s), 2,18 (3H,s), 2,15 (3H,s), 1,49 (9H,s)
I-5-a-9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	-(CH <sub>2</sub> )	)4-	250-252
I-5-a-10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	2-Pyridyl	197-199
I-5-a-11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	4-F-Phenyl	188-190

Beispiel (I-5-b-1)

1,9 g (5 mmol) der Verbindung (I-5-a-6) werden in 20 ml Essigester vorgelegt, mit 0,5 g (5 mmol) Triethylamin versetzt und bei 0°C 0,4 g (5 mmol) Acetylchlorid in 5 ml Essigester zugetropft. Man rührt 20 h bei Raumtempe-

ratur, trennt den Niederschlag ab, wäscht zweimal mit 50 ml halbkonzentrierter Natriumchloridlösung, trocknet über Natriumsulfat und dampft im Vakuum ein. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Toluol/Aceton 30:1 chromatographiert. Ausbeute 1,2 g (56% der Theorie) vom Schmelzpunkt 130 bis 132°C.

Beispiel (I-6-a-1)

5

10

15

25

30

35

55

60

65

2,8 g (10 mmol) 2-(4-Brom-2,6-dimethylphenyl)-chlorcarbonylketen werden mit 1,6 g (10 mmol) 4-Fluorthiobenzamid in 80 ml Toluol 6 h auf 50°C erwärmt. Der Niederschlag wird abgetrennt, mit Cyclohexan gewaschen und getrocknet. Man erhält 3,0 g (74% der Theorie) vom Schmelzpunkt 275 bis 276°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgende Verbindung der Formel (1-6-a-2) vom Schmelzpunkt 235 bis 236°C.

Beispiel (XXII-1)

Br 
$$CH_3$$
  $CH_2COCI$  (XXII-1)

8 g der Verbindung gemäß Beispiel (XXV-1) werden mit 8,7 ml Thionylchlorid bis zum Ende der Gasentwicklung auf 80°C erhitzt. Überschüssiges Thionylchlorid wird im Vakuum entfernt und der Rückstand destilliert.

Ausbeute: 87% der Theorie; Fp.: 69-71°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (XXII).

Tabelle 35

$$Y \longrightarrow X$$
 $CH_2COCI$ 
 $Z$ 
(XXII)

BspNr.	х	Y	Z	Kp [°C], (mbar)
XXII-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	114-116, 0.06
XXII-3	CH <sub>3</sub>	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	120-132, 0.1
XXII-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	*
XXII-5	CH <sub>3</sub>	CI	CH <sub>3</sub>	*
XXII-6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	131, 0.15

\* Diese Säurechloride wurden als Rohprodukte für die Synthesen der Verbindungen II, III und XXXI verwendet und nicht näher charakterisiert.

$$Br \longrightarrow CH_2$$
-COOH (XXV-1)

222,4 g (0,865 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (XXVI-1) und 80,56 g (1,438 Mol) Kaliumhydroxid in 210 ml Methanol und 105 ml Wasser werden 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen engt man ein und löst den Rückstand in Wasser. Die wäßrige Phase wird mit Essigsäureethylester gewaschen und dann mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 197,5 g (94% der Theorie); Fp.: 185-187°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man die in der Tabelle 36 aufgeführten Verbindungen der Formel (XXV).

65

55

15

20

25

30

#### 196 03 332 DE A<sub>1</sub>

Tabelle 36

CH,-COOH (XXV)

Z

Br

CH<sub>3</sub>

Cl

 $CH_3$ 

 $C_2H_5$ 

Fp. [°C]

174-176

122-123

166-168

178-180

143

Y

CH<sub>3</sub>

Br

CH<sub>3</sub>

Cl

 $\mathbf{Br}$ 

10

5

15

Bsp.-Nr.

XXV-2

XXV-3

XXV-4

XXV-5

XXV-6

20

25

30

35

Beispiel (XXVI-1)

$$Br \xrightarrow{CH_3} CH_2 - COOCH_3 \qquad (XXVI-1)$$

40

349,3 g (1,044 Mol) der Verbindung gemäß Beispiel (XXVII-1) (94,57%ig), 475 ml Methanol und 842 ml 30%ige Natriummethanolatlösung in Methanol werden 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann fügt man bei Raumtemperatur 126 ml konz. Schwefelsäure zu und erhitzt 1 Stunde unter Rückfluß. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen wird filtriert, eingeengt und schließlich destilliert.

Ausbeute: 222,4 g (82,9% der Theorie); Kp<sub>0.2</sub> 98-100°C.

 $\mathbf{X}$ 

CH<sub>3</sub>

 $C_2H_5$ 

 $CH_3$ 

CH<sub>3</sub>

 $C_2H_5$ 

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Vorschriften zur Herstellung erhält man die folgenden Verbindungen der Formel (XXVI).

55

50

65

Tabelle 37

$$Y \longrightarrow CH_2\text{-COOR}^8$$
 (XXVI)

Bsp Nr.	x	Y	Z	R <sup>8</sup>	Kp [°C], (mbar)
XXVI-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Br	CH <sub>3</sub>	93-94, 0.2
XXVI-3	CH <sub>3</sub>	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	160-165, 20
XXVI-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CI	CH <sub>3</sub>	Öl
XXVI-5	CH <sub>3</sub>	CI	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	152-158, 16
XXVI-6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	90-95, 0.015

In eine Lösung von 326 g (3,175 Mol) tert.-Butylnitrit in 1270 ml tr. Acetonitril gibt man 326 g (2,673 Mol) wasserfreies Kupfer-II-chlorid. Zu der gut gekühlten Mischung tropft man 3130 g (32,27 m  $\triangleq$  2580 ml) 1,1-Dichlorethan, wobei man mittels Eiskühlung auf unter 30°C hält. Bei unter 30°C tropft man dann eine Lösung von 424 g (2,12 Mol) 4-Brom-2,6-dimethylanilin in 2120 ml Acetonitril zu. Man rührt bei Raumtemperatur so lange nach, bis die Gasentwicklung (N<sub>2</sub>) beendet ist (ca. 3 Stunden). Die fast schwarze Lösung wird vorsichtig in 9 l 20%ige Salzsäure gegossen und mehrfach, insgesamt mit 9 l, Methyl-tert.-butylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 20%iger Salzsäure gewaschen und über Magnesiumsulfat wasserfrei getrocknet. Abfiltrieren, einengen. Das zurückbleibende Öl wird im Hochvakuum fraktioniert.

Ausbeute: 349,3 g (49% der Theorie); Kp0.1 130-137°C.

Analog bzw. gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden die folgenden Verbindungen der Formel (XXVII) hergestellt:

Tabelle 38

 $Y - \left( \begin{array}{c} X \\ -CH_2 - CCI_3 \end{array} \right)$  (XXVII)

10

15

20

25

5

Bsp Nr.	x	Y	Z	Kp [°C], (mbar)
XXVII-2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Вг	110-115, 0.15
XXVII-3	CH <sub>3</sub>	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl
XXVII-4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Öl
XXVII-5	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	Ö1
XXVII-6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Br	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Öl

30

$$CH_3 \xrightarrow{CI} COOCH_3 COOCH_3$$

$$CH_3 \xrightarrow{CH_3} COOCH_3$$

40

Es wurden 7,1 g NaH (80%ig) in 278 ml Dimethylcarbonat vorgelegt und auf 80 bis 90°C erwärmt. Anschließend wurden 39 g 2-Chlor-4,6-dimethylphenylessigsäuremethylester zugetropft und 20 h zum Rückfluß erhitzt. Es wurden weitere 3,4 g NaH (80%ig) zugegeben und nochmals 8 h zum Rückfluß erwärmt. Die Mischung wurde abgekühlt, noch vorhandenes NaH mit wenig Methanol zerstört und dann auf Eis gegossen. Nach dem Ansäuern mit halbkonzentrierter HCl wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mehrfach mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde getrocknet und eingeengt. Ausbeute: 35,1 g eines Feststoffs mit einem Schmelzpunkt von 67 bis 70°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ: 7,12 (s, 1H), 6,94 (s, 1H), 5,36 (s, 1H), 3,78 (s, 6H), 2,31 (s, 3H), 2,28 ppm (s, 3H).

### Beispiel XXXV-1

60

55

Es wurden 10 g 2-Chlor-4,6-dimethylphenylmalonsäuredimethylester gemäß Beispiel (VI-1) vorgelegt und nacheinander mit 20 ml Methanol und 6,8 g KOH gelöst und 9,1 ml Wasser versetzt. Nach einer Stunde wurde mit weiteren 20 ml Lösungsmittel (MeOH/Wasser 1:1) verdünnt. Die Mischung wurde 10 h zum Rückfluß erhitzt, dann abgekühlt und eingeengt. Der verbleibende Rückstand wurde in wenig Wasser aufgenommen und einmal mit Toluol gewaschen. Anschließend wurde die wäßrige Phase weiter mit Wasser verdünnt, der gleiche

Anteil Ether zugesetzt und auf ca. -10°C abgekühlt. Es wurde mit konzentrierter HCl angesäuert (pH 1), die organische Phase abgetrennt und noch 1 bis 2 mal nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wurde aus Toluol kristallisiert und ergab 7,6 g 2-Chlor-4,6-dimethylphenylmalonsäure mit einem Schmelzpunkt von 174 bis 176°C (Zersetzung).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 8: 7,10 (s, 1H), 6,95 (s, 1H), 5,00 (s, 1H), 2,36 (s, 3H), 2,30 ppm (s, 3H).

#### Beispiel V-1

5

25

40

Es wurden 7,6 g (2-Chlor-4,6-dimethylphenylmalonsäure gemäß Beispiel (XXXV-1) in 22 ml Toluoi suspendiert und mit 19,5 ml Thionylchlorid tropfenweise versetzt. Die Mischung wurde 9,5 h auf 95°C erhitzt, abgekühlt und durch Überleiten von Argon von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Die Reste an Thionylchlorid und das Lösungsmittel wurden bei 45°C im Hochvakuum abdestilliert. Man erhielt 6,6 g 2-Chlor-4,6-dimethylphenylchlorcarbonylketen als ein Ol, das leicht verunreinigt war mit 2-Chlor-4,6-dimethylphenylessigsäurechlorid.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,16 (s, 1H), 7,02 (s, 1H), 2,33 (s, 3H), 2,30 ppm (s, 3H).

#### Beispiel (VI-2)

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & & & & & \\ \hline \\ COOCH_3 & & & & \\ \hline \\ COOCH_3 & & & \\ \hline \\ CH_3 & & & \\ \end{array}$$

Es wurden in analoger Weise 70 g 4-Brom-2,6-dimethylphenylessigsäuremethylester mit 26,8 g NaH und 7,39 ml Dimethylcarbonat umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurden 95,4 g Rohprodukt (86,5%ig) erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 8: 7,22 (s, 2H), 5,00 (s, 4H), 3,75 (s, 6H), 2,33 ppm (s, 6H).

### Beispiel (XXXV-2)

$$\mathsf{Br} \overset{\mathsf{CH_3}}{\longleftarrow} \mathsf{COOH} \\ \mathsf{COOH} \\ \mathsf{CH_3} \\ \mathsf{CH_3} \\ \mathsf{COOH} \\ \mathsf{CH_3} \\ \mathsf{COOH} \\ \mathsf{CO$$

Es wurden in analoger Weise 85 g 4-Brom-2,6-dimethylphenylmalonsäuredimethylester gemäß Beispiel (VI-2) in 158 ml Methanol mit 49,6 g KOH in 66 ml H<sub>2</sub>O eingesetzt. Nach der Aufarbeitung wurden 59,7 g der 55 Malonsäure erhalten. Schmelzpunkt 164 bis 167°C (Zersetzung).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,20 (s, 2H), 7,00 — 6,00 (OH), 4,83 (s, 1H), 2,30 ppm (s, 6H).

#### Beispiel (V-2)

Es wurden in analoger Weise 59 g 4-Brom-2,6-dimethylphenylmalonsäure in 143 ml Toluol mit 128 ml Thionylchlorid umgesetzt und 49,5 g als Rohprodukt isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,31 (s, 2H), 2,33 ppm (s, 6H).

5

10

15

20

55

60

### Beispiel (VI-3)

$$CH_3 \longrightarrow COOCH_3$$

$$COOCH_3 \longrightarrow COOCH_3$$

$$COOCH_3 \longrightarrow COOCH_3$$

Es wurden in analoger Weise 23 g 2-Brom-4,6-dimethylphenylessigsäuremethylester mit 9,5 g NaH (80%ig) und 242 ml Dimethylcarbonat umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurden 31,2 g Rohprodukt (82%ig) erhalten.

¹H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,31 (s, 1H), 6,98 (s, 1H), 5,45 (s, 1H), 3,88 (s, 6H), 2,32 (s, 3H), 2,28 ppm (s, 3H).

#### Beispiel (XXXV-3)

Es wurden in analoger Weise 27 g 2-Brom-4,6-dimethylphenylmalonsäuredimethylester gemäß Beispiel (VI-3) in 50 ml Methanol mit 15,7 g KOH in 21 ml Wasser umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurden 17,4 g Malonsäure erhalten. Schmelzpunkt 167 bis 169°C (Zersetzung).

'H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8,20-7,00 (OH), 7,26 (s, 1H), 6,98 (s, 1H), 5,07 (s, 1H), 2,35 (s, 3H), 2,28 ppm (s, 3H).

### Beispiel (V-3)

CH<sub>3</sub> COCI 
$$C+3$$
  $C+3$   $C+3$ 

Es wurden in analoger Weise 17 g 2-Brom-4,6-dimethylphenylmalonsäure gemäß Beispiel (XXXV-3) in 41 ml Toluol mit 36,8 ml Thionylchlorid umgesetzt und 15,1 g als Rohprodukt isoliert. IR:υ = 2130 (Keten)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,28 (s, 1H), 7,00 (s, 1H), 2,35 (s, 3H), 2,29 ppm (s, 3H).

### Anwendungsbeispiele

#### Beispiel A

### Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzen-

tration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (Phaedon cochleariae) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit werden die Pflanzen mit Meerrettichblattkäfer-Larven (Phaedon cochleariae) besetzt. Nach jeweils 3 Tagen wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkten z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-2-a-2), (I-2-b-2), (I-2-a-1), (I-2-b-1), (I-2-b-4), (I-1-a-2), (I-1-a-1), (I-1-b-2) und (I-1-b-4) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1% eine Abtötung von 100% nach 7 Tagen.

Beispiel B

10

5

#### Plutella-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

15

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (Plutella xylostella) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0% bedeutet; daß keine Raupen abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkten z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-2-b-2), (I-2-b-1), (I-1-b-2), (I-1-b-4), (I-1-c-2), (I-1-a-5) und (I-1-a-6) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1% eine Abtötung von 100% nach 7 Tagen.

Beispiel C

30

# Nephotettix-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

35

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Reiskeimlinge (Oryza sativa) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Grünen Reiszikade (Nephotettix cincticeps) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0% bedeutet; daß keine Zikaden abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkten z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-2-a-2), (I-2-a-1), (I-1-a-2), (I-1-a-1), (I-1-b-2), (I-1-b-3), (I-1-b-4), (I-1-c-2), (I-1-a-5) und (I-1-a-6) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1% eine Abtötung von 100% nach 6 Tagen.

Beispiel D

50

#### Myzus-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

55

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea), die stark von der Pfirsichblattlaus (Myzus persicae) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Blattläuse abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Blattläuse abgetötet wurden.

In diesem Test bewirkten z.B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I-2-a-1), (I-2-a-2), 65 (I-2-b-2), (I-1-b-3), (I-1-c-2) und (I-1-a-6) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,1% eine Abtötung von 100% nach 6 Tagen.

#### Beispiel E

### Tetranychus-Test (OP-resistent/Tauchbehandlung)

5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschten Konzentrationen.

Bohnenpflanzen (Phaseolus vulgaris), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (Tetranychus urticae) befallen sind, werden in eine Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration getaucht.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0% bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

In diesem Test hatten z. B. die Verbindungen gemäß den Herstellungsbeispielen (I—2-a-2), (I—2-b-2), (I—2-b-3), (I—2-a-1) und (I—2-b-4) bei einer beispielhaften Wirkstoffkonzentration von 0,01% eine Wirkung von 100% nach 13 Tagen.

#### Beispiel F

#### Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden im normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0% = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100% = totale Vernichtung

20

40

45

50

55

60

65

#### Pre emergence Test/Gewächshaus

BspNr.	g/ha	Beta vulgaris	Alopecurus myosuroides	Avena fatua	Setaria viridis	Sinapis arvensis 1.
I-1-a-2	250	0	100	60	100	90
I-1-b-2	250	0	100	100	100	-
I-1-b-3	250	0	-	80	100	95
I-1-b-4	250	0	-	100	100	95
I-1-c-2	250	0	95	80	100	100
I-1-a-5	250		100	100	100	100
I-1-a-6	250	-	95	95	100	100

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)

10

5

in welcher X für Alkyl steht,

Y für Halogen oder Alkyl steht und

Z für Halogen oder Alkyl steht,

mit der Maßgabe, daß immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht, Het für eine der Gruppen

15

(1),

25

30

20

(3),

(4),

(2),

35

40

60

(5),

(6) steht,

worin

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, 45 Polyalkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl, für jeweils gesättigtes oder ungesättigtes und gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Aryl, Arylalkyl oder Hetaryl steht, B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht, oder

A und B gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind für einen gesättigten oder 50 ungesättigten, gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,

D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, gesättigte oder ungesättigtes Heterocyclyl, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder

A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und 55 gegebenenfalls substituierten Carbocyclus oder Heterocyclus stehen,

G im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen

 $M^{-}R^{2}$  (c),  $SO_{2}-R^{3}$   $M^{-}R^{5}$ 

E (f) oder  $N_{R^7}^{R^6}$  (g),

#### 196 03 332 DE **A**1

steht.

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

X für C1 - C6-Alkyl steht,

Y für Halogen oder  $C_1 - C_6$ -Alkyl steht, Z für Halogen oder  $C_1 - C_6$ -Alkyl steht,

wobei immer einer der Substituenten Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht, Het für eine der Gruppen

10

(1).

20

25

15

5

(3),

(5) oder



(4),



(6) steht,

35

40

45

50

55

60

65

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl,  $C_1-C_{10}$ -Alkoxy- $C_1-C_8$ -alkyl, Poly- $C_1-C_8$ -alkoxy- $C_1-C_8$ -alkyl oder  $C_1-C_{10}$ -Alkylthio- $C_1-C_6$ -alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1-C_6$ -Alkyl oder  $C_1-C_6$ -Alkoxy substituiertes  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C1-C6-Alkyl, C1-C6-Halogenalkyl, C1-C6-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Naphthyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, Naphthyl-C1-C6-alkyl oder Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen und ein bis drei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff steht,

B für Wasserstoff,  $C_1 - C_{12}$ -Alkyl oder  $C_1 - C_8$ -Alkoxy- $C_1 - C_6$ -alkyl steht oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch  $C_1$ — $C_8$ -Alkyl,  $C_3$ — $C_{10}$ -Cycloalkyl,  $C_1$ — $C_8$ -Halogenalkyl,  $C_1$ — $C_8$ -Alkoxy,  $C_1$ — $C_6$ -Alkylthio, Halogen oder Phenyl substituiert sind oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C5-C6-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl-, oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithioyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom,

an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis achtgliedrigen Ring bildet oder A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind für C3-C8-Cycloalkyl oder C5-C8-Cycloalkenyl stehen, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch C1-C6-Alkyl, C1-C6-Alkoxy oder Halogen substituiertes C3-C6-Alkandiyl, C3-C6-Alkendiyl oder C4-C6-Alkandiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl,  $C_3-C_5$ -Alkinyl,  $C_1-C_{10}$ -Alkoxy- $C_2-C_8$ -alkyl, Poly- $C_1-C_8$ -alkoxy- $C_2-C_8$ -alkyl oder  $C_1-C_{10}$ -Alkylthio- $C_2-C_8$ -alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl substituiertes C3-C8-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1 - C_6$ -Alkyl,  $C_1 - C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1 - C_6$ -Alkoxy,  $C_1 - C_6$ -Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 bis 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, Phenyl-C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-alkyl oder Hetaryl-C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-alkyl mit 5 bis 6 Ringatomen und ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff steht oder

A und D gemeinsam für eine C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiyl-, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkendiyl- oder C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Alkadiendiylgruppe stehen, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes  $C_1 - C_{10}$ -Alkyl,  $C_1 - C_6$ -Alkoxy,  $C_1 - C_6$ -Alkylthio,  $C_3 - C_7$ -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende  $C_3 - C_6$ -Alkandiyl-,  $C_3 - C_6$ -Alkendiyl- oder  $C_4 - C_6$ -Alkadiendiylgruppe, in welchen gegebenenfalls jeweils eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch  $C_1 - C_6$ -Alkyl substituiert sind oder in welchen gegebenenfalls zwei benachbarte Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen weiteren gesättigten oder ungesättigten Carbocyclus mit 5 oder 6 Ringatomen bilden oder

A und D gemeinsam für eine  $C_3-C_6$ -Alkandiyl- oder  $C_3-C_6$ -Alkendiylgruppe stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

10

60

$$c_{OR^{16}}^{15}$$
 ;  $c_{SR^{16}}^{15}$  ;  $c_{SR^{16}}^{15}$  ;  $c_{SR^{18}}^{15}$  ;

$$\sum_{S}^{R^{17}} R^{18} : \sum_{O}^{O} R^{19} \quad \text{oder}$$

enthalten ist

G im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b),  $R^{2}$  (c),  $SO_{2} R^{3}$  (d),  $R^{5}$  (e),

E (f) oder 
$$\stackrel{\stackrel{}}{\underset{L}{\bigvee}} \stackrel{\stackrel{}}{\underset{R}{\bigvee}} \stackrel{R^6}{\underset{R}{\bigvee}}$$
 (g) steht,

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

 $R^1$  für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_2-C_{20}$ -Alkenyl,  $C_1-C_8$ -Alkoxy- $C_1-C_8$ -alkyl,  $C_1-C_8$ -alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1-C_6$ -Alkyl oder  $C_1-C_6$ -Alkoxy substituiertes  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind, für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkylthio oder  $C_1-C_6$ -Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl oder

#### 196 03 332 A1 DE

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen oder C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl substituiertes 5- oder 6gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff, für gegebenenfalls durch Halogen oder C1-C6-Alkyl substituiertes Phenoxy-C1-C6-alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C1-C6-Alkyl substituiertes 5- oder 6gliedriges Hetaryloxy-C1-C6-alkyl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff steht, R<sup>2</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C2-C8-alkyl oder Poly-C1-C8-alkoxy-C2-C8-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C1-C6-Alkyl oder C1-C6-Alkoxy substituiertes C3-C8-Cycloalkyl 10 für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkyl oder C1-C6-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht, R3 für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C1-C6-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht, 15 R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl)amino, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylthio oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy,  $C_1 - C_4$ -Alkylthio,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkylthio,  $C_1 - C_4$ -Alkyl oder  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, 20 R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C1-C6-Alkyl substituierten C3-C6-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwe-25 fel ersetzt ist, R<sup>13</sup> für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist, oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenal-30 kyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl oder Phenyl-C1-C4-alkoxy steht, R<sup>14</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>-Alkyl steht oder R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> gemeinsam für C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-Alkandiyl stehen, R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> gleich oder verschieden sind und für C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkyl stehen oder 35 R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> gemeinsam für einen C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkandiylrest stehen, der gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl,  $C_1-C_6$ -Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist, R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes  $C_1 - C_6$ -Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen,  $C_1 - C_6$ -Alkyl,  $C_1 - C_6$ -Alkoxy,  $C_1 - C_4$ -Halogenalkyl, 40 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für eine Carbonylgruppe, für gegebenenfalls durch C1-C4-Alkyl oder C1-C4-Alkoxy substituiertes C5-C7-Cycloalkyl, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist. R<sup>19</sup> und R<sup>20</sup> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>-Alkyla-45  $mino, C_3-C_{10}-Alkenylamino, Di-(C_1-C_{10}-alkyl) amino oder Di-(C_3-C_{10}-alkenyl) amino stehen. \\$ 3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher X für C1-C4-Alkyl steht, Y für Fluor, Chlor, Brom oder C1-C4-Alkyl steht, Z für Fluor, Chlor, Brom oder C1-C4-Alkyl steht,

50

55

60

65

Het für eine der Gruppen

120

wobei immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht,

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_2-C_6$ -Alkenyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy- $C_1-C_6$ -alkyl, Poly- $C_1-C_6$ -alkoxy- $C_1-C_6$ -alkyl oder  $C_1-C_8$ -Alkylthio- $C_1-C_6$ -alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy substituiertes  $C_3-C_7$ -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Imidazolyl, Triazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Thiazolyl, Thienyl oder Phenyl- $C_1-C_4$ -alkyl steht, B für Wasserstoff,  $C_1-C_{10}$ -Alkyl oder  $C_1-C_6$ -Alkoxy- $C_1-C_4$ -alkyl steht oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl oder  $C_5-C_6$ -Cycloalkenyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_3$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Alkylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sind oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein oder zwei Sauerstoff- oder Schwefelatome enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyl- oder durch eine Alkylendithiol-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- bis siebengliedrigen Ring bildet oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl oder  $C_5-C_6$ -Cycloalkenyl stehen, in welchen zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls durch  $C_1-C_5$ -Alkyl,  $C_1-C_5$ -Alkoxy, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes  $C_3-C_5$ -Alkandiyl,  $C_3-C_5$ -Alkendiyl oder Butadiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_{10}$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Alkenyl,  $C_3-C_6$ -Alkinyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy- $C_2-C_6$ -alkoxy- $C_2-C_6$ -alkyl oder  $C_1-C_6$ -Alkylthio- $C_2-C_6$ -alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy oder  $C_1-C_2$ -Halogenalkyl substituiertes  $C_3-C_7$ -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl, Triazolyl oder Phenyl- $C_1-C_4$ -alkyl stehen oder

A und D gemeinsam für eine  $C_3-C_5$ -Alkandiyl- oder  $C_3-C_5$ -Alkendiylgruppe stehen, worin jeweils gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls substituiert sind durch Fluor, Chlor, Hydroxy, Mercapto oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio,  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy oder

worin jeweils gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen:

$$\sum_{c}^{O} : >_{C=N-R^{13}} : >_{C=N-N}^{R^{13}} :$$

$$c^{OR^{15}}_{OR^{16}}$$
;  $c^{SR^{15}}_{SR^{16}}$ ;  $c^{R''}_{R^{18}}$ 

oder A und D (im Fall der Verbindungen der Formel (I-1)) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-27

AD-1

$$\bigcirc$$

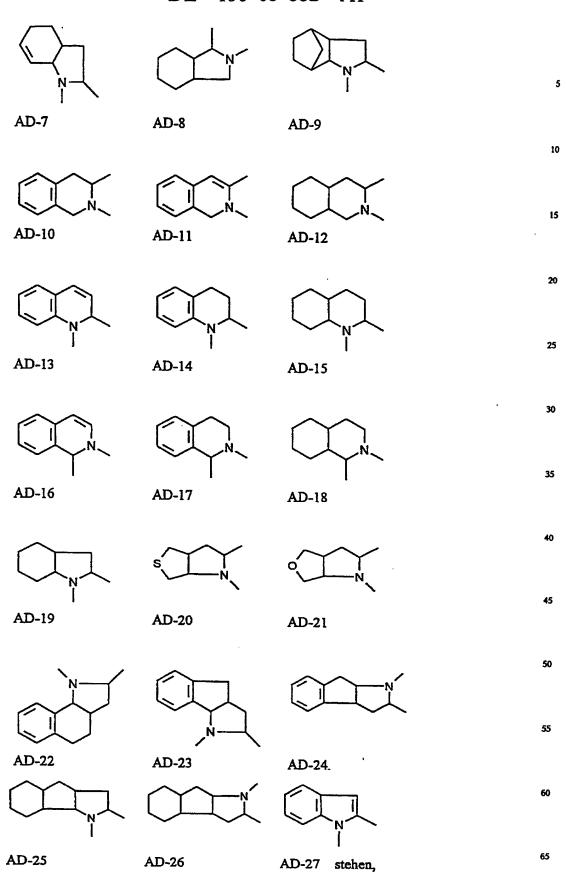
AD-2

AD-3

AD-4

AD-5

AD-6



G im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen

in welchen 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R1 für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C1-C16-Alkyl, C2-C16-Alkenyl,  $C_1 - C_6 - Alkoxy - C_1 - C_6 - alkyl, \ C_1 - C_6 - Alkylthio - C_1 - C_6 - alkyl \ oder \ Poly - C_1 - C_6 - alkoxy - C_1 - C_6 - alkyl \ oder$ für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub> C<sub>5</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>3</sub> - C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Alkoxy, C1-C3-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Ha-

logenalkoxy substituiertes Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C1-C4-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl,

Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₃-alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Amino oder C1-C4-Alkyl substituiertes Pyridyloxy- $C_1-C_5$ -alkyl, Pyrimidyloxy- $C_1-C_5$ -alkyl oder Thiazolyloxy- $C_1-C_5$ -alkyl steht, R<sup>2</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_{16}$ -Alkyl,  $C_2-C_{16}$ -Alkenyl,

 $C_1-C_6$ -Alkoxy- $C_2-C_6$ -alkyl oder Poly- $C_1-C_6$ -alkoxy- $C_2-C_6$ -alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy substituiertes  $C_3-C_7$ -Cycloalkyl

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy,

 $C_1 - C_3$ -Halogenalkyl oder  $C_1 - C_3$ -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

 $R^3$  für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_6$ -Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,  $C_1-C_5$ -Alkyl,  $C_1-C_5$ -Alkoxy,  $C_1-C_3$ -Halogenalkoxy,

Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_1-C_6$ -Alkylamino, Di- $(C_1-C_6$ -alkyl)amino,  $C_1-C_6$ -Alkylthio oder C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Ha-

logenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy,  $C_3-C_6$ -Alkenyl oder  $C_1-C_6$ -Alkoxy- $C_2-C_6$ -alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom,  $C_1-C_5$ -Halogenalkyl,  $C_1-C_5$ -Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe

durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

R<sup>13</sup> für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>--C<sub>6</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, für gegebenenfalls durch Fluor, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkoxy substituiertes C3-C7-Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C1-C3-Alkyl, C1-C3-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl

oder Phenyl-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-alkyloxy,

R14 für Wasserstoff oder C1-C6-Alkyl steht oder R13 und R14 gemeinsam für C4-C6-Alkandiyl stehen,

 $R^{15}$  und  $R^{16}$  gleich oder verschieden sind und für  $C_1-C_4$ -Alkyl stehen oder  $R^{15}$  und  $R^{16}$  zusammen für einen  $C_2-C_3$ -Alkandiylrest stehen, der gegebenenfalls durch  $C_1-C_4$ -Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder durch gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl, C1-C4-Alkoxy, C1-C2-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist,

R<sup>17</sup> und R<sup>18</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_8$ -Alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_2$ -Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl stehen oder

R17 und R18 gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyl stehen, in dem gegebenenfalls eine

Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

 $R^{19}$  und  $R^{20}$  unabhängig voneinander für  $C_1 - C_6$ -Alkyl,  $C_2 - C_6$ -Alkenyl,  $C_1 - C_6$ -Alkoxy,  $C_1 - C_6$ -Alkylamino,  $C_3 - C_6$ -Alkenylamino, Di- $(C_1 - C_6$ -alkyl)amino oder Di- $(C_3 - C_6$ -alkenyl)amino stehen.

5

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

X für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl steht,

Y für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl steht,

Z für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl steht,

wobei immer einer der Reste Y und Z für Halogen und der andere für Alkyl steht,

Het für eine der Gruppen

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_8$ -Alkyl,  $C_2-C_4$ -Alkenyl,  $C_1-C_6$ -Alkoxy- $C_1-C_4$ -alkyl, Poly- $C_1-C_4$ -alkoxy- $C_1-C_4$ -alkyl oder  $C_1-C_6$ -Alkylthio- $C_1-C_4$ -alkyl, oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Thienyl, Pyridyl oder Benzyl steht,

B für Wasserstoff,  $C_1 - C_6$ -Alkyl oder  $C_1 - C_4$ -Alkoxy- $C_1 - C_2$ -alkyl steht oder

A, B und das Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, für C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Ppropyl, Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, Butoxy, iso-Butoxy, sek.-Butoxy, tert.-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, Fluor, Chlor oder Phenyl substituiert sind oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für C<sub>5</sub>—C<sub>6</sub>-Cycloalkyl stehen, welches durch eine gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthaltende Alkylendiyl- oder durch eine Alkylendioxyl-Gruppe substituiert ist, die mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen weiteren fünf- oder sechsgliedrigen Ring bildet oder

A, B und das Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl oder  $C_5-C_6$ -Cycloalkenyl stehen, in dem zwei Substituenten gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für  $C_3-C_4$ -Alkandiyl,  $C_3-C_4$ -Alkandiyl oder Butadiendiyl stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub>-Alkinyl, C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>-Alkoxy-C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>-alkyl, Poly-C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-alkoxy-C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylthio-C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>-alkyl oder C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Furanyl, Pyridyl, Thienyl oder Benzyl steht, oder

A und D gemeinsam für eine  $C_3-C_5$ -Alkandiyl oder  $C_3-C_5$ -Alkendiylgruppe stehen, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Hydroxy, Mercapto oder durch jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_6$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_1-C_4$ -Alkylthio,  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy substituiert

sind oder worin gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

COR<sup>16</sup> oder CSR<sup>16</sup>

10

15

20

25

40

45

50

55

60

65

enthalten ist, oder A und D im Fall der Verbindungen der Formel (I-1) gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der folgenden Gruppen

AD-1 AD-2 AD-4

AD-6 AD-8 AD-10

AD-17 AD-18 AD-27 stehen

G im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (5) oder (6) steht, für Wasserstoff (a) oder, im Fall, daß Het für einen der Reste (1), (2), (3), (4), (5) oder (6) steht, für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b),  $R^{2}$  (c),  $R^{3}$  (d),  $R^{5}$  (e),  $R^{5}$  (e),  $R^{6}$  (g) steht,

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

 $R^1$  für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_{14}$ -Alkyl,  $C_2-C_{14}$ -Alkenyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy- $C_1-C_6$ -alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkylthio- $C_1-C_6$ -alkyl, Poly- $C_1-C_4$ -alkoxy- $C_1-C_4$ -alkyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, i-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder iso-Propoxy substituiertes  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluor-methyl oder Trifluormethoxy substituiertes Benzyl,

für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Phenoxy- $C_1$ - $C_4$ -alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl oder Ethyl substituiertes Pyridyloxy- $C_1$ - $C_4$ -alkyl, Pyrimidyloxy- $C_1$ - $C_4$ -alkyl oder Thiazolyloxy- $C_1$ - $C_4$ -alkyl steht,

 $R^2$  für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_{14}$ -Alkyl,  $C_2-C_{14}$ -Alkenyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy- $C_2-C_6$ -alkyl oder Poly- $C_1-C_4$ -alkoxy- $C_2-C_6$ -alkyl,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl,

oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³ für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, tert-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert-Butoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

 $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkylamino, Di- $(C_1-C_4$ -Alkyl)amino oder  $C_1-C_4$ -Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

 $R^6$  und  $R^7$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_3-C_6$ -Cycloalkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy,  $C_3-C_4$ -Alkenyl oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy- $C_2-C_4$ -alkyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituierten  $C_5-C_6$ -Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

R<sup>13</sup> für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes  $C_1 - C_4$ -Alkyl oder  $C_1 - C_4$ -Alkoxy, für  $C_3 - C_6$ -Cycloalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, iso-Propyl, tert-Butyl, Methoxy, Ethoxy, iso-Propoxy, tert-Butoxy, Trifluor-methoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl, Phenyl- $C_1 - C_2$ -alkyl oder Benzyloxy steht,

R<sup>14</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Alkyl steht oder

R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> gemeinsam für C<sub>4</sub>—C<sub>6</sub>-Alkandiyl stehen,

R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> gleich oder verschieden sind für Methyl oder Ethyl stehen oder

R<sup>15</sup> und R<sup>16</sup> zusammen für einen C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>-Alkandiylrest stehen, der gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder durch gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl substituiert ist, 5. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

(A) Verbindungen der Formel (I-1-a)

65

55

10

in welcher

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

A, B, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (II)

$$A \xrightarrow{CO_2R^8} X \qquad (II)$$

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

R8 für Alkyl steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(B) Verbindungen der Formel (I-2-a)

in welcher

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (III)

in welcher

A, B, X, Y, Z und R8 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

(C) Verbindungen der Formel (I-3-a)

in welcher
A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,
erhält, wenn man
Verbindungen der Formel (IV)

in welcher

A, B, X, Y, Z und R8 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

W für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Säure intramolekular cyclisiert,

30

45

(E) die Verbindungen der Formel (I - 5-a)

in welcher

A, D, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man

Verbindungen der Formel (VIII)

in welcher
A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,
mit Verbindungen der Formel (V)

in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt,

(F) die Verbindungen der Formel (I-6-a)

$$A \longrightarrow \begin{array}{c} O & X \\ S \longrightarrow \\ OH & Z \end{array}$$
 (I-6-a)

in welcher

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

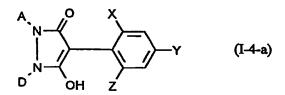
A, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (IX)

in welcher

A die oben angegebene Bedeutung hat, mit Verbindungen der Formel (V)

in welcher

Hal, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt und gegebenenfalls anschließend die so erhaltenen Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-3-a), (I-5-a) und (I-6-a) oder Verbindungen der Formel (I-4-a)



in welcher

A, D, X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, jeweils (Gα) mit Säurehalogeniden der Formel (X)

Hal 
$$\mathbb{R}^1$$
 (X)

in welcher

R1 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

oder

β) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (XI)

 $R^{I}$ -CO-O-CO- $R^{I}$ (XI) in welcher R1 die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säu- 5 rebindemittels umsetzt, (H) mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (XII) R<sup>2</sup>-M-CO-Cl (XII) 10 in welcher R<sup>2</sup> und M die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt. oder 15 (Iα) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XIII) (IIIX) 20 in welcher M und R2 die oben angegebenen Bedeutungen haben, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt oder β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (XIV) 30 R<sup>2</sup>-Hal (XIV) in welcher R<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung hat und Hal für Chlor, Brom oder Iod steht, 35 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt, oder (J) mit Sulfonsäurechloriden der Formel (XV) 40  $R^3-SO_2-CI$  (XV) in welcher R3 die oben angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säu- 45 rebindemittels umsetzt, (K) mit Phosphorverbindungen der Formel (XVI) 50 (XVI) 55 in welcher L, R4 und R5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säu- 60 rebindemittels umsetzt, (L) mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XVII) oder (XVIII)

65

Me(OR10)t (XVII)

in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall,

t für die Zahl 1 oder 2 und

R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt

ode

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

(Ma) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XIX)

$$R^6-N=C=L$$
 (XIX)

in welcher

R<sup>6</sup> und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Kata-

lysators umsetzt oder

β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XX)

$$R^6$$
  $CI$   $(XX)$ 

in welcher

L, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

6. Verbindungen der Formel (II)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutungen haben und

R8 für Alkyl steht.

7. Verbindungen der Formel (XXIII)

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

8. Verbindungen der Formel (XXII)

5

in welcher X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Chlor oder Brom steht.

10

9. Verbindungen der Formel (XXV)

$$Y - \bigvee_{Z}^{X} CO_2H$$
 (XXV)

20

15

in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben. 10. Verbindungen der Formel (XXVI)

25

$$Y - \bigvee_{Z}^{X} CO_{2}R^{8}$$
 (XXVI)

35

30

in welcher

X, Y und Z die oben angegebene Bedeutung haben, und  $\mathbb{R}^8$  für Alkyl steht.

11. Verbindungen der Formel (XXVII)

40

$$Y \longrightarrow X$$
 $CCI_3$ 
 $(XXVII)$ 

45

50

in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

12. Verbindungen der Formel (XXXI)

55

$$Y = \sum_{\substack{Z \\ O}} \sum_{\substack{N \\ B}}^{D} c \equiv_{N}$$
(XXXI)

60

65

in welcher

A, B, D, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben. 13. Verbindungen der Formel (III)

in welcher

5

10

15

20

25

30

35

40

50

55

A, B, X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, und R<sup>8</sup> für Alkyl steht.

14. Verbindungen der Formel (IV)

(IV)

in welcher

A, B, X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, W für Wasserstoff-Halogen, Alkyl oder Alkoxy steht und

R<sup>8</sup> für Alkyl steht.

15. Verbindungen der Formel (V)

in welcher

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Chlor oder Brom steht. 45

16. Verbindungen der Formel (XXXV)

X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben. 17. Verbindungen der Formel (VI)

in welcher X, Y und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und R <sup>8</sup> für Alkyl steht. 18. Schädlingsbekämpfungsmittel und Unkrautbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an	
mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.  19. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Schädlingen und Unkräutern.	5
Onktattern, 20. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen und Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt oder auf Unkräuter und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.  21. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Unkrautbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.	10
22. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbe- kämpfungsmitteln und Unkrautbekämpfungsmitteln.	15
	20
	25
	30
	35
	40
	45
	50
•	55
	50

- Leerseite -



19 BUNDESREPUBLIK

**DEUTSCHLAND** 

<sup>®</sup> Offenlegungsschrift<sup>®</sup> DE 196 21 522 A 1

(5) Int. Cl.<sup>8</sup>: C 07 C 311/51

C 07 C 303/40 C 07 C 323/62 C 07 F 9/40 A 01 N 41/06



DEUTSCHES

PATENTAMT

 ② Aktenzeichen:
 196 21 522.6

 ② Anmeldetag:
 29. 5. 98

 ③ Offenlegungstag:
 4. 12. 97

(1) Anmelder:

Hoechst Schering AgrEvo GmbH, 13509 Berlin, DE

② Erfinder:

Ziemer, Frank, Dr., 65830 Kriftel, DE; Haaf, Klaus, Dr., 65779 Kelkheim, DE; Willms, Lothar, Dr., 65719 Hofheim, DE; Bauer, Klaus, Dr., 63456 Hanau, DE; Bieringer, Hermann, Dr., 65817 Eppstein, DE; Rosinger, Christopher, Dr., 65719 Hofheim, DE

(A) Neue N-Acylsulfonamide, neue Mischungen aus Herbiziden und Antidots und deren Verwendung

Safener gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Pestiziden bei Kulturpflanzen sind Verbindungen der Formel (I) und ihre Salze.

$$R \xrightarrow{\mathbb{R}^2} N \xrightarrow{\mathbb{R}^4} N \xrightarrow{\mathbb{R}^4} N \xrightarrow{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5} \mathbb{R}^{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5} \mathbb{R}^{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5} \mathbb{R}^{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5} \mathbb{R}^{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5} \mathbb{R}^{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5} \mathbb{R}^{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5} \mathbb{R}^{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5} \mathbb{R}^{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5} \mathbb{R}^{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5} \mathbb{R}^{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5} \mathbb{R}^{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5} \mathbb{R}^{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5} \mathbb{R}^{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5} \mathbb{R}^{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5}_{\mathbb{R}^5} \mathbb{R}^{\mathbb{R}^5}_$$

worin

R¹ Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest, einen Kohlenwasserstoffoxyrest, einen Kohlenwasserstoffthiorest oder einen Heterocyclylrest, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, Carbonamid, Sulfonamid und Reste der Formel -Z²-R² substituiert ist,

 $R^2$  Wasserstoff oder  $(C_1-C_4)$ -Alkyl oder  $R^1$  und  $R^2$  zusammen mit der Gruppe der Formel -CO-N- den Rest eines 3- bis 8gliedrigen gesättigten oder ungesättigten

Rings bedeuten und R³ bis R⁵, n und m wie in Anspruch 1 definiert sind. Die Verbindungen können gemäß dem Verfahren nach Anspruch 8 hergestellt werden.

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, vorzugsweise der Safener gegen phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden bei Kulturpflanzen; insbesondere betrifft sie Wirkstoff-Antidot-Kombinationen, die hervorragend für den Einsatz gegen konkurrierende Schadpflanzen in Nutzpflanzenkulturen geeignet sind.

Bei der Anwendung von Pflanzenbehandlungsmitteln, insbesondere von Herbiziden gegen Schadpflanzen in Pflanzenkulturen, können unerwünschte Schäden an den Kulturpflanzen auftreten. Insbesondere wenn die Herbizide mit den Kulturpflanzen nicht voll verträglich (selektiv) sind, lassen sich die Herbizide nur begrenzt verwenden. Sie können dann nicht oder nur in so geringen Aufwandmengen eingesetzt werden, daß die erwünschte breite herbizide Wirksamkeit nicht gewährleistet ist. Beispielsweise können viele Herbizide aus der Reihe der Sulfonylharnstoffe nicht selektiv in Mais eingesetzt werden. Es ist daher wünschenswert, eine Phytotoxizität der Herbizide an den Kulturpflanzen möglichst zu vermeiden oder zu verringern. Verbindungen, welche geeignet sind, phytotoxische Nebenwirkungen von Herbiziden an Kulturpflanzen zu reduzieren werden Safener oder Antidots genannt.

Aus US-A-3498780 sind 1,4-substituierten Arylsulfonamide und deren herbizide Wirkung im Vorauflaufverfahren bekannt. US-A-4266078 beschreibt den Einsatz von N-Acylsulfonamiden als Safener für im Vorauflauf einzusetzende Thiocarbamat- und Halogenacetanilid-Herbizide; ein Einsatz als Safener für im Nachauflauf wirksame Herbizide ist daraus nicht bekannt. In US-A-4434000 werden ferner N-Benzolsulfonyl-carbamate als Safener für Harnstoff-Herbizide beschrieben. Aus EP-A-365484, EP-A-597807 und EP-A-600836 sind bereits N-Acylsulfamoylphenylharnstoffe und deren Anwendung als Safener für diverse Herbizidklassen bekannt.

Ganz unerwartet haben neue experimentelle Arbeiten gezeigt, daß N-(Acylsulfamoylphenyl)-alkanamide hervorragend dazu geeignet sind, phytotoxischen Nebenwirkungen von im Nachauflauf einsetzbaren Herbiziden, z. B. den als Acetolactatsynthase-hemmer (ALS-Hemmstoffe) wirkenden Sulfonylharnstoffen oder Imidazolinonen oder den Fettsäurebiosyntheseinhibitoren wie den (Hetero)Aryloxyphenoxycarbonsäurederivaten, an Kulturpflanzen wie beispielsweise Mais deutlich zu vermindern oder ganz aufzuheben.

Erfindungsgemäß einzusetzende Safenerwirkstoffe sind Verbindungen der Formel (I) und ihre Salze,

$$R^{1} = \begin{pmatrix} R^{2} & Q & R^{4} & Q & R^{5} \end{pmatrix}_{m}$$

$$(R^{5})_{m} = \begin{pmatrix} R^{5} & Q & R^{5} & Q &$$

worin

30

R¹ Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest, einen Kohlenwasserstoffoxyrest, einen Kohlenwasserstoffthiorest oder einen Heterocyclylrest, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, Carbonamid, Sulfonamid und Reste der Formel —Z²—R² substituiert ist, wobei jeder Kohlenwasserstoffteil vorzugsweise 1 bis 20 C-Atome aufweist und ein C-haltiger Rest R¹ inklusive Substituenten vorzugsweise 1 bis 30 C-Atome aufweist,

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)-Alkyl, vorzugsweise H, oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mit der Gruppe der Formel —CO—N— den Rest eines 3- bis 8-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Rings und

R<sup>3</sup>, im Falle daß n=1 ist, oder die R<sup>3</sup> unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, CONH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> oder einen Rest der Formel -Z<sup>b</sup>-R<sup>b</sup>,

R<sup>4</sup> Wasserstoff oder (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)-Alkyl, vorzugsweise H,

 $R^5$ , im Falle daß n=1 ist, oder die  $R^5$  unabhängig voneinander, im Falle daß n=1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, CHO, CONH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> oder einen Rest der Formel  $-Z^c-R^c$ ,

R<sup>a</sup> einen Kohlenwasserstoffrest oder einen Heterocyclylrest, wobei jeder der beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Mono- und Di-{(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl}-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere, vorzugsweise 2 oder 3, nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> unabhängig voneinander einen Kohlenwasserstoffrest oder einen Heterocyclylrest, wobei jeder der beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Halogen-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxy, Mono- und Di-f(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyll amino substituiert ist oder einen Alkylrest in dem mehrere, vorzugsweise 2 oder 3, nicht

der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Halogen-(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-alkoxy, Mono- lind Di-[(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere, vorzugsweise 2 oder 3, nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind,

Z<sup>a</sup> eine divalente Gruppe der Formel -O-, -S-, -CO-, -CS-, -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-, -O-CO-, -S-, -O-CO-, -S-, -S-, -NR<sup>a</sup>-, -NR<sup>a</sup>-, -NR<sup>a</sup>-, -NR<sup>a</sup>-, -NR<sup>a</sup>-, -SO<sub>2</sub>-, NR<sup>a</sup>-, oder -NR<sup>a</sup>-, SO<sub>2</sub>-, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R<sup>a</sup> ist und wobei die R<sup>a</sup> in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H<sub>1</sub>(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl oder Halo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-al-

kyl bedeuten, Z<sup>b</sup>, Z<sup>c</sup> unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Gruppe der Formel -O-, -S-,

### DE 196 21 522 A1

-CO-, -CS-, -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, -SO-,  $-SO_2-$ ,  $-NR^*-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-NR^*-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-NR^*-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-NR^*-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-RR^*-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-RR^*-$ ,

In der Formel (I) und den im folgenden verwendeten Formeln können die Reste Alkyl, Alkoxy, Haloalkyl, Haloalkoxy, Alkylamino und Alkylthio sowie die entsprechenden ungesättigten und/oder substituierten Reste im Kohlenstoffgerüst jeweils geradkettig oder verzweigt sein. Wenn nicht speziell angegeben, sind bei diesen Resten die niederen Kohlenstoffgerüste, z. B. mit 1 bis 4 C-Atomen bzw. bei ungesättigten Gruppen mit 2 bis 4 10 C-Atomen, bevorzugt. Alkylreste, auch in den zusammengesetzten Bedeutungen wie Alkoxy, Haloalkyl uswbedeuten z. B. Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, t- oder 2-Butyl, Pentyle, Hexyle, wie n-Hexyl, i-Hexyl und 1,3-Dimethylbutyl, Heptyle, wie n-Heptyle, 1-Methylhexyl und 1,4-Dimethylpentyl; Cycloalkyl bedeutet ein carbocyclisches gesättigtes Ringsystem, beispielsweise mit 3 bis 8 Ringatomen, z. B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl usw.; Alkenyl-, Alkinyl- und Cycloalkenylreste haben die Bedeutung der den Alkyl- bzw. 15 Cycloalkylresten entsprechenden möglichen ungesättigten Reste; Alkenyl bedeutet z. B. Allyl, 1-Methylprop-2-en-1-yl, 2-Methyl-prop-2-en-1-yl, But-2-en-1-yl, But-3-en-1-yl, Methyl-but-3-en-1-yl und 1-Methyl-but-2-en-1-yl; Cycloalkenyl ist beispielsweise Cyclopentenyl oder Cyclohexenyl; Alkinyl bedeutet z. B. Propargyl, But-2-in-1-yl, But-3-in-1-yl oder 1-Methyl-but-3-in-1-yl. Alkenyl in der Form "(C3-C4)-Alkenyl" oder "(C3-C6)-Alkenyl" bedeutet vorzugsweise einen Alkenylrest mit 3 bis 4 bzw. 3 bis 6 C-Atomen, bei dem die Doppelbindung nicht an dem C-Atom liegt, das mit dem übrigen Molekülteil der Verbindung (I) verbunden ist ("yi"-Position). Entsprechendes gilt für (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkinyl usw.

Halogen bedeutet beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod. Haloalkyl, -alkenyl und -alkinyl bedeuten durch Halogen, vorzugsweise durch Fluor, Chlor und/oder Brom, insbesondere durch Fluor oder Chlor, teilweise oder vollständig substituiertes Alkyl, Alkenyl bzw. Alkinyl, z. B. CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>FCHCl<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>C H<sub>2</sub>Cl; Haloalkyl ist z. B. OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>F, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> und OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl; entsprechendes gilt für Haloalkenyl und andere durch Halogen substituierte Reste.

Ein Kohlenwasserstoffrest ist ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer und gesättigter oder ungesättigter aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest, z. B. Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl oder Aryl, vorzugsweise Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl mit bis zu 12 C-Atomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 30 Ringatomen oder Phenyl; entsprechendes gilt für einen Kohlenwasserstoffoxy- oder Kohlenwasserstoffthiorest.

Aryl bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Tetrahydronaphthyl, Indenyl; Indanyl, Pentalenyl, Fluorenyl und ähnliches, vorzugsweise Phenyl; Aryloxy bedeutet vorzugsweise ein dem genannten Arylrest entsprechender Oxy-Rest, insbesondere Phenoxy.

Heteroaryl oder ein heteroaromatischer Rest bedeutet ein mono-, bi- oder polycyclisches aromatisches System, in dem mindestens 1 Ring ein oder mehrere Heteroatome enthält, beispielsweise Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Thienyl, Thiazolyl, Oxazolyl, Furyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl und Imidazolyl. Im substituierten Fall werden insbesondere auch bicyclische oder polycyclische aromatische oder mit cycloaliphatischen Ringen anellierte Verbindungen, z. B. Chinolinyl, Benzoxazolyl etc. eingeschlossen. Heteroaryl schließt auch einen heteroaromatischen Ring ein, der vorzugsweise 5- oder 6gliedrig ist und 1,2- oder 3 Heteroringatome, insbesondere aus der Gruppe N, O und S enthält. Im substituierten Fall kann der heteroaromatische Ring auch benzokondensiert sein.

Ein heterocyclischer Rest (Heterocyclyl) oder Ring (Heterocyclus) kann gesättigt, ungesättigt oder heteroaromatisch sein; er enthält ein oder mehrere Heteroringatome, vorzugsweise aus der Gruppe N, O und S; vorzugsweise ist er ein aliphatischer Heterocyclylrest mit 3 bis 7 Ringatomen und bis zu 3 Heteroringatomen oder ist ein heteroaromatischer Rest mit 5 oder 6 Ringatomen und bis zu 3 Heteroringatomen. Der Rest kann z. B. ein wie oben definierter heteroaromatischer Rest oder Ring sein oder ist ein partiell hydrierter Rest wie Oxiranyl, Pyrrolidyl, Piperazinyl, Dioxolanyl, Morpholinyl, Tetrahydrofuryl. Als Substituenten für einen substituierten heterocyclischen Rest kommen die weiter unten genannten Substituenten in Frage, zusätzlich auch Oxo. Die Oxogruppe kann auch an den Heteroringatomen, die in verschiedenen Oxidationsstufen existieren können, 50 z. B. bei N und S, auftreten.

Sind Substitutionen definiert durch "einen oder mehrere Reste aus einer Gruppe von Resten" beinhaltet dies sowohl die Substitution durch einen oder mehrere gleiche Reste als auch die einfache oder mehrfache Substitution durch unterschiedliche Reste.

Substituierte Reste, wie substituierte Kohlenwasserstoffreste, z. B. substitutiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Phenyl und Benzyl, oder substituiertes Heterocyclyl, bedeuten beispielsweise einen vom unsubstituierten Grundkörper abgeleiteten substituierten Rest, wobei die Substituenten beispielsweise einen oder mehrere, vorzugsweise 1, 2 oder 3 Reste aus der Gruppe Halogen, Alkoxy, Haloalkoxy, Alkylthio, Hydroxy, Amino, Nitro, Cyano, Azido, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Formyl, Carbamoyl, Mono- und Dialkylaminocarbonyl, substituiertes Amino wie Acylamino, Mono- oder Dialkylamino, und Alkylsulfinyl, Haloalkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Haloalkylsulfinyl und, im Falle cyclischer Reste, auch Alkyl und Haloalkyl sowie den genannten gesättigten kohlenwasserstoffhaltigen Resten entsprechende ungesättigte aliphatische Reste, wie Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy etc. bedeuten. Bei Resten mit C-Atomen sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere 1 oder 2 C-Atomen, bevorzugt. Bevorzugt sind in der Regel Substituenten aus der Gruppe Halogen, z. B. Fluor und Chlor, (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-Alkyl, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-Haloalkyl, vorzugsweise Trifluormethyl, (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy, (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-Haloalkoxy, Nitro und Cyano. Besonders bevorzugt sind dabei die Substituenten Methyl, Methoxy und Chlor. Gegebenenfalls substituiertes Phenyl ist vorzugsweise Phenyl, das unsubstituiert oder ein- oder mehrfach, vorzugsweise bis zu dreifach durch gleiche oder verschiede-

ne Reste aus der Gruppe Halogen,  $(C_1-C_4)$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy,  $(C_1-C_4)$ -Halogenalkyl,  $(C_1-C_4)$ -Halogenalkoxy und Nitro substituiert ist, z. B. o-, m- und p-Tolyl, Dimethylphenyle, 2-, 3- und 4-Chlorphenyl, 2-, 3- und 4-Trifluor- und -Trichlorphenyl, 2,4-, 3,5-, 2,5- und 2,3-Dichlorphenyl, o-, m- und p-Methoxyphenyl.

Mono- oder disubstituiertes Amino bedeutet einen chemisch stabilen Rest aus der Gruppe der substituierten Aminoreste, welche beispielsweise durch einen bzw. zwei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Alkyl, Alkoxy, Acyl und Aryl N-substituiert sind; vorzugsweise Monoalkylamino, Dialkylamino, Acylamino, Arylamino, N-Alkyl-N-arylamino sowie N-Heterocyclen; dabei sind Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen bevorzugt; Aryl ist dabei vorzugsweise Phenyl oder substituiertes Phenyl; für Acyl gilt dabei die weiter unten genannte Definition, vorzugsweise (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-Alkanoyl. Entsprechendes gilt für substituiertes Hydroxylamino oder Hydrazino.

Gegenstand der Erfindung sind auch alle Stereoisomeren, die von Formel (I) umfaßt sind, und deren Gemische. Solche Verbindungen der Formel (I) enthalten ein oder mehrere asymmetrische C-Atome oder auch Doppelbindungen, die in der allgemeinen Formel (I) nicht gesondert angegeben sind. Die durch ihre spezifische Raumform definierten möglichen Stereoisomeren, wie Enantiomere, Diastereomere, Z- und E-Isomere sind alle von der Formel (I) umfaßt und können nach üblichen Methoden aus Gemischen der Stereoisomeren erhalten oder auch durch stereoselektive Reaktionen in Kombination mit dem Einsatz von stereochemisch reinen Ausgangsstoffen hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel (I) können Salze bilden, bei denen der Wasserstoff der −SO₂−NH-Gruppe, d. h. im Falle von R⁴=H, oder auch andere acide Wasserstoffatome (z. B. aus COOH u. a.) durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt wird. Diese Salze sind beispielsweise Metallsalze; vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalisalze, insbesondere Natrium- und Kaliumsalze, oder auch Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen. Ebenso kann Salzbildung durch Anlagerung einer Säure an basische Gruppen, wie z. B. Amino und Alkylamino, erfolgen. Geeignete Säuren hierfür sind starke anorganische und organische Säuren, beispielsweise HCl, HBr, H₂SO₄ oder HNO₃.

Aus Gründen der höheren Safenerwirkung und/oder besseren Herstellbarkeit sind erfindungsgemäße Verbin-

dungen der Formel (I) oder deren Salze von näherem Interesse, worin

R¹ Wasserstoff,  $(C_1-C_{12})$ -Alkyl,  $(C_2-C_8)$ -Alkenyl,  $(C_2-C_8)$ -Alkinyl,  $(C_3-C_8)$ -Cycloalkyl,  $(C_3-C_8)$ -Cycloalkenyl,  $(C_1-C_8)$ -Alkoxy,  $(C_2-C_8)$ -Alkenyloxy,  $(C_2-C_8)$ -Alkinyloxy,  $(C_3-C_8)$ -Cycloalkoxy,  $(C_3-C_8)$ -Cycloalkenyloxy,  $(C_1-C_8)$ -Alkylthio,  $(C_2-C_8)$ -Alkenylthio,  $(C_2-C_8)$ -Alkinylthio,  $(C_3-C_8)$ -Cycloalkylthio,  $(C_3-C_8)$ -Cycloalkylthio, Aryl oder Heterocyclyl mit 3 bis 8 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der letztgenannten 17 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, Carbonamid, Sulfonamid und Reste der Formel  $-Z^a-R^a$  substituiert ist,

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-Alkyl, vorzugsweise H, oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mit der Gruppe der Formel —CO—N— den Rest eines 3- bis 8-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel —CO—N— noch 1 oder 2 Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, und

R³, im Falle daß n = 1 ist, oder die R³ unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Carboxy, CHO, CONH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> oder einen Rest der Formel -Z<sup>b</sup>-R<sup>b</sup>,

R<sup>4</sup> Wasserstoff oder (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-Alkyl, vorzugsweise H, R<sup>5</sup>, im Falle daß n = 1 ist, oder die R<sup>5</sup> unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Phosphoryl, CHO, CONH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> oder einen Rest der Formel —Z<sup>c</sup>—R<sup>c</sup>,

R<sup>a</sup> (C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>—C<sub>8</sub>)-Alkenyl, (C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>)-Cycloalkenyl, (C<sub>2</sub>—C<sub>8</sub>)-Alkinyl, Phenyl oder einen Heterocyclylrest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Mono- und Di-[(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere, vorzugsweise 2 oder 3, nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind,

R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> unabhängig voneinander (C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>)-Alkenyl, (C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>)-Cycloalkenyl, (C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>)-Alkinyl, Phenyl oder einen Heterocyclylrest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Halogen-(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-alkoxy, Mono- und Di-[(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere, vorzugsweise 2 oder 3, nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind,

Z<sup>a</sup> eine divalente Gruppe der Formel -O-, -S-, -CO-, -CS-, -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NR<sup>a</sup>-, -CO-NR<sup>a</sup>- oder -NR<sup>a</sup>-CO-, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R<sup>a</sup> ist und wobei die R<sup>a</sup> in den letztgenannten beiden Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Haloalkyl bedeuten,

Z<sup>b</sup>, Z<sup>c</sup> unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Gruppe der Formel -O-, -S-, -CO-, -CS-, -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NR\*-, -SO<sub>2</sub>-NR\*-, -NR\*-SO<sub>2</sub>-, -CO-NR\*- oder -NR\*-CO-, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest R<sup>b</sup> bzw. R<sup>c</sup> ist und wobei die R\* in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl oder (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl bedeuten,

bedeuten.

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Safener der Formel (I) oder deren Salze, worin

R¹ Wasserstoff, (C<sub>1</sub> - C<sub>1</sub> 2)-Alkyl, (C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub>)-Alkenyl, (C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>)-Alkinyl, (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>)-Cycloalkenyl, (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)-Alkoxy, (C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>)-Alkinyloxy, (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>)-Cycloalkoxy, (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>)-Cycloalkenyloxy, (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>)-Cycloalkoxy, (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>)-Cycloalkenyloxy, (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>)-Cycloalkoxy, (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>)-Cycloalkenyloxy, (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>)-Cycloalkenyloxy

### DE 196 21 522 A1

yloxy,  $(C_1-C_6)$ -Alkylthio,  $(C_2-C_8)$ -Alkenylthio,  $(C_2-C_8)$ -Alkinylthio,  $(C_3-C_8)$ -Cycloalkylthio, Phenyl oder Heterocyclyl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Hydroxy,  $(C_1-C_8)$ -Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können,  $(C_1-C_8)$ -Alkylthio,  $(C_1-C_6)$ -Alkylsulfinyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_2-C_8)$ -Alkenyloxy,  $(C_2-C_8)$ -Alkenyloxy,  $(C_2-C_8)$ -Alkenyloxy,  $(C_3-C_7)$ -Cycloalkoxy,  $(C_3-C$ 

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)-Alkyl, vorzugsweise H, oder

R¹ und R² zusammen mit der Gruppe der Formel —CO—N— den Rest eines 5- bis 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel —CO—N— noch 1 Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, und

R³, R⁵ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, welche unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Amino, Hydroxy, Cyano, Sulfamoyl,  $(C_1-C_8)$ -Alkyl,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl,  $(C_2-C_8)$ -Alkenyl,  $(C_2-C_8)$ -Alkinyl,  $(C_1-C_8)$ -Al-koxy,  $(C_2-C_8)$ -Alkenyloxy,  $(C_2-C_8)$ -Alkinyloxy, Mono- oder Di-[ $(C_1-C_4)$ -Alkyl-aminosulfonyl,  $(C_1-C_8)$ -Alkylthio,  $(C_1-C_8)$ -Alkylsulfinyl,  $(C_1-C_8)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_1-C_8)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_1-C_8)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_1-C_8)$ -Alkylcarbonyl, wobei jeder der letztgenannten 15 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Halogen- $(C_1-C_6)$ -alkoxy, Phosphoryl, Nitro, Amino, Cyano, Hydroxy,  $(C_1-C_8)$ -Alkoxy, worin eine oder mehrere, vorzugsweise bis zu drei nicht benachbarte  $CH_2$ -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, und im Falle cyclischer Reste auch  $(C_1-C_4)$ -Alkyl und  $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl substituiert ist, bedeuten.

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße Safener der Formel (I) oder deren Salze, worin  $R^1$  Wasserstoff,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl,  $(C_2-C_6)$ -Alkenyl,  $(C_2-C_6)$ -Alkinyl,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl,  $(C_5-C_6)$ -Cycloalkenyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy,  $(C_2-C_6)$ -Alkenyloxy,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkoxy,  $(C_5-C_6)$ -Cycloalkenyloxy,  $(C_1-C_6)$ -Alkylthio,  $(C_2-C_6)$ -Alkenylthio,  $(C_2-C_6)$ -Alkinylthio,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkylthio,  $(C_5-C_6)$ -Cycloalkenylthio, Phenyl oder Heterocyclyl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 17 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Cyano,  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy,  $(C_1-C_6)$ -Alkylsulfio,  $(C_1-C_4)$ -Alkylsulfionyl,  $(C_2-C_4)$ -Alkenyloxy,  $(C_2-C_4)$ -Alkenyloxy,  $(C_2-C_4)$ -Alkinylthio,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkenyl,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl,  $(C_3-C_$ 

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen mit der Gruppe der Formel —CO—N— den Rest eines 5- bis 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel —CO—N— kein weiteres Heteroringatom enthält, und

 $R^3$ ,  $R^5$  jeweils gleiche oder verschiedene Reste, welche unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Amino, Hydroxy, Cyano, Sulfamoyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl,  $(C_2-C_6)$ -Alkenyl,  $(C_2-C_6)$ -Alkinyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl-koxy,  $(C_2-C_6)$ -Alkenyloxy,  $(C_2-C_6)$ -Alkyl-koxy,  $(C_2-C_6)$ -Alkyl-laminosulfonyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl-thio,  $(C_1-C_6)$ -Alkylsulfinyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkylsulfonyl, sobei jeder der letztgenannten 15 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkoxy, Cyano,  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy und im Falle cyclischer Reste auch  $(C_1-C_4)$ -Alkyl und  $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl substituiert ist, bedeuten.

Bevorzugt als Safener sind solche Verbindungen (I) oder deren Salze, worin in der Formel (I)  $R^1$  Wasserstoff,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl,  $(C_2-C_6)$ -Alkenyl,  $(C_5-C_6)$ -Cycloalkenyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy, Phenyl oder Heterocyclyl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen, vorzugsweise 1 oder 2 Heteroringatomen, aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen,  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy, worin eine oder mehrere  $CH_2$ -Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können,  $(C_1-C_6)$ -Halogenalkoxy,  $(C_1-C_2)$ -Alkylsulfinyl,  $(C_1-C_2)$ -Alkylsulfinyl,  $(C_1-C_2)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxycarbonyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkylcarbonyl und Phenyl und im Falle im Falle cyclischer Reste auch  $(C_1-C_4)$ -Alkyl und  $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl substituiert ist,  $(C_1-C_4)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkyl und  $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl substituiert ist,  $(C_1-C_4)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkyl und  $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl substituiert ist,  $(C_1-C_4)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkyl und  $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl substituiert ist,  $(C_1-C_4)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkyl und  $(C_1-C_$ 

 $R^3$  Halogen, Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkyl, Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkoxy,  $(C_1-C_4)$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxycarbonyl oder  $(C_1-C_4)$ -Alkylcarbonyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxycarbonyl oder  $(C_1-C_4)$ -Alkylcarbonyl,  $(C_1-C_4$ 

 $R^5$  Halogen,  $(C_1-C_4)$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -Halogenalkyl, Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkoxy,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl, Phenyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy, Cyano,  $(C_1-C_4)$ -Alkylthio,  $(C_1-C_4)$ -Alkylsulfinyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_1-C_4)$ -

```
carbonyl, (C_1 - C_4)-Alkylcarbonyl, n 0, 1 oder 2 und m 1 oder 2 bedeuten.
```

Besonders bevorzugt sind als Safener erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze, worin

R<sup>1</sup> Wasserstoff,  $(C_1-C_6)$ -Alkyl,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl, Furanyl oder Thienyl, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen,  $(C_1-C_4)$ -Alkoxy, Halogen- $(C_1-C_6)$ -alkoxy und  $(C_1-C_4)$ -Alkylthio und im Falle cyclischer Reste auch  $(C_1-C_4)$ -Alkyl und  $(C_1-C_4)$ -Haloalkyl substituiert ist,

R<sup>2</sup> Wasserstoff, R<sup>3</sup> Halogen, Halogen-( $C_1-C_4$ )-alkyl, Halogen-( $C_1-C_4$ )-alkoxy, ( $C_1-C_4$ )-Alkyl, ( $C_1-C_4$ )-Alkoxy, ( $C_1-C_4$ )-Alkoxycarbonyl, ( $C_1-C_4$ )-Alkylcarbonyl, vorzugsweise Halogen, ( $C_1-C_4$ )-Halogenalkyl, wie Trifluormethyl, ( $C_1-C_4$ )-Alkoxy, Halogen-( $C_1-C_4$ )-alkoxy, ( $C_1-C_4$ )-Alkoxycarbonyl, ( $C_1-C_4$ )-Alkylsulfonyl,

R<sup>4</sup> Wasserstoff, R<sup>5</sup> Halogen,  $(C_1-C_4)$ -Alkyl, Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkyl, Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkoxy,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl, Phenyl- $(C_1-C_4)$ -Alkoxy, Cyano,  $(C_1-C_4)$ -Alkylthio,  $(C_1-C_4)$ -Alkylsulfinyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkylcarbonyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkylcarbo

vorzugsweise Halogen,  $(C_1-C_4)$ -Alkyl,  $(C_1-C_4)$ -Halogenalkyl, wie Trifluormethyl, Halogen- $(C_1-C_4)$ -alkoxy,  $(C_1-C_4)$ -Alkylthio,

n 0, 1 oder 2 und m 1 oder 2 bedeuten.

55

Die Verbindungen der Formel (I) sind zum Teil bekannt. Ihre Safenerwirkung ist jedoch noch nicht bekannt gewesen; siehe US-A-2411495, US-A-2423976, US-A-2503820, CH-242291, Seydel et al., Arzneimittelforschung 14 (1964) 705, worin einige Verbindungen (I) als Zwischenprodukte für pharmazeutische Sulfonamide beschrieben sind. Bekannt sind Verbindungen der Formel (I), worin

```
a) R^2 = H, R^3 H, n = 0 und
                    a1) R^1 = CH_3 und
                    m = 0 oder (R^5)_m = 2-, 3- oder 4-CH<sub>3</sub>, 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 4-n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 4-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 4-OCH<sub>3</sub>, 4-i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 4-NH<sub>2</sub>, 4-NO<sub>2</sub>,
30
                    2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2,4,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 2,3,4,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, 3-CH<sub>3</sub>-4-OCH<sub>3</sub>,
                    3-CH<sub>3</sub>-4-SCH<sub>3</sub>, 24-(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2,5-(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3,4,5-(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 2-OCH<sub>3</sub>-4-NH<sub>2</sub>, 2-OCH<sub>3</sub>-4-NO<sub>2</sub> oder
                    zwei Reste R<sup>3</sup> zusammen die Gruppe - OCH<sub>2</sub>O-,
                    a2) R1 = H, n-C3H7, n-C6H13, Cyclohexyl oder 2-Methylphenyl und
                    (R^5)_m = 2 \text{ CH}_3,
a3) R^1 = n - C_5 H_{11} und
35
                    m = 0 \text{ oder } (R^5)_m = 2 - CH_3, 3 - NO_2, 4 - NO_2, 2,3 - (CH = CH - CH = CH),
                    a4) R^1 = n - C_9 H_{19} und m = 0,
                    a5) R^1 = OCH_3, (R^5)_m = 2-i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,
a6) R^1 = OC_2H_5, (R^5)_m = 2-OCH<sub>3</sub>, 2-COOH, 3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,
40
                     a7) R1 = CH2CH2COOH und
                     m = 0 \text{ oder } (R^5)_m = 4-i-OC_3H_7,
                     a8) R^1 = CH^2 = CHCOOH \text{ und } (R^5)_m = 2-CH_3 \text{ oder } 4-i-OC_3H_7,
                     a9) R^1 = 4-Methoxyphenyl und (R^5)_m = 4-OCH<sub>3</sub>,
                     a10) R^1 = 4-Nitrophenyl und (R^5)_m = 4-NO<sub>2</sub>.
45
                     a11) R^1 = \text{Benzdioxol-6-yl und } (R^5)_m = 3,4-(-OCH_2O-),
                     a12) R<sup>1</sup> = 3,5-Dimethyl-1-phenyl-pyrazol-4-yl oder
                     2.3-Dimethyl-1-phenyl-5-oxo-pyrazol-4-yl und
                     (R^5)_{m} = 4 i - OC_3H_7,
              b) R^1 = H, R^2 = H, R^4 = CH_3, n = m = 0,
50
              c) R^1 = CH_3, R^2 = H, (R^3)_n = einen anellierten Benzolring in 2,3-Stellung und m = 0,
              d) R^1 = Phenyl, R^2 = R^4 = H, (R^3)_n = 3-Phenylcarbonyloxy und m = 0.
```

Die Erfindung betrifft auch herbizide Mittel mit einem wirksamen Gehalt an

A) mindestens einem herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe, welche ALS-Hemmstoffe und Fettsäurebiosynthese-inhibitoren enthalten, und

B) mindestens einem erfindungsgemäßen Safener der Formel (I) oder dessen Salz.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen, vorzugsweise Getreide- oder Maispflanzen, vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, insbesondere aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel (I) vor, nach oder gleichzeitig mit dem obengenannten herbiziden Wirkstoff auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen der oben definierten Herbizide.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) lassen sich nach allgemein bekannten Verfahren herstellen (z. B. K. Kojima et al., J. Pharm. Soc. Jpn., 71, (1951), 626; A.D.B. Sloan, Chem. Ind., 1969, 1305; Bretschneider et al.,

Monatsh. Chemie 32, (1956), 47; K. Takatori et al., J. Pharm. Soc. Jpn., 78, (1958), 546].

So kann die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I in der Weise erfolgen, daß man

1. eine Verbindung der Formel (II),

5

20

60

worin R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, n und m wie in Formel (I) definiert sind, mit einem Acylierungsmittel der Formel R<sup>1</sup>-CO-Nuc, worin Nuc eine Abgangsgruppe ist, z. B. mit einem Acylierungsmittel wie einem Carbonsäurehalogenid oder oder Carbonsäureanhydrid R<sup>1</sup>-CO-Cl bzw. R<sup>1</sup>-CO-O-CO-R<sup>1</sup> umsetzt, worin R<sup>1</sup> wie in Formel (I) definiert ist;

2. eine Verbindung der Formel (III),

worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und n wie in Formel (I) definiert sind, mit einem Benzoylhalogenid der Formel (IV) umsetzt,

worin R<sup>5</sup> und m die in Formel (I) gegebenen Bedeutungen haben.

Die Umsetzungen nach Varianten 1 und 2 erfolgen vorzugsweise in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines säurebindenden Mittels. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise aprotisch polare Lösungsmittel, z. B. Ether wie THF (Tetrahydrofuran) oder Dioxan, Ketone wie Acetonitril, Amide wie DMF (Dimethylformamid). Als Basen werden vorzugsweise organische Basen, z. B. substituierte Amine wie Triethylamin, Pyridin oder DMAP (Dimethylaminopyridin), verwendet.

Die Reaktionstemperaturen liegen vorzugsweise im Bereich zwischen -20°C und 120°C.

Werden die erfindungsgemäßen Safener der Formel (I) in subtoxischen Konzentrationen zusammen mit den herbiziden Wirkstoffen oder auch in einer beliebigen Reihenfolge ausgebracht, so sind sie in der Lage, die phytotoxischen Nebenwirkungen dieser Herbizide zu reduzieren bzw. völlig aufzuheben, ohne jedoch die Wirksamkeit der Herbizide gegenüber den Schadpflanzen zu vermindern. Geeignete Herbizide, die mit den erfindungsgemäßen Safenern kombiniert werden können, sind beispielsweise solche aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, der Imidazolinone oder der (Hetero)Aryloxy-phenoxyalkancarbonsäurederivate.

Geeignete Herbizide aus der Sulfonylharnstoff-Reihe sind z. B. Pyrimidinyl- oder Triazinyl-aminocarbonyl[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)alkylamino-]-sulfamide. Bevorzugt als Substituenten am
Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino, wobei
alle Substituenten unabhängig voneinander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im Benzol-, Pyridin-,
Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)alkylamino-Teil sind Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Alkoxycarbonyl,
Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkoxyaminocarbonyl, Halogenalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyalkyl, (Alkansulfonyl)alkylamino. Geeignete Sulfonylharnstoffe sind beispielsweise

- 1) Phenyl- und Benzylsulfonylharnstoffe und verwandte Verbindungen, z. B.
- 1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Chlorsulfuron),
- 1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Chlorimuron-ethyl),
- 1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Metsulfuron-methyl),
- 1-(2-Chlorethoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Triasulfuron),
- 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-harnstoff (Sulfometuron-methyl),
- 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Tribenuron-methyl),
- 1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxylpyrimidin-2-yl)-harnstoff (Bensulfuron-methyl),

#### 196 21 522 A1 DE

1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)-pyrimidin-2-yl)-harnstoff (Primisulfuronmethyl),

3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)harnstoff (s. EP-A-79683),

3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)harn-5 stoff (s. EP-A-79683),

3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-iodphenylsulfonyl)-harnstoff (s. WO 92/13845).

DPX-66037, Triflusulfuron-methyl (s. Brighton Crop Prot. Conf. — Weeds — 1995, S. 853),

CGA-277476, (s. Brighton Crop Prot. Conf. — Weeds — 1995, S. 79), 10

2) Thienylsulfonylharnstoffe, z. B. 1-(2-Methoxycarbonylthiopten-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Thifensulfuronmethyl).

3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe. z. B. 1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Pyrazosul-

furon-methyl), Methyl-3-chlor-5-(4, 6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methylpyrazol-4-carboxylat (s. EP 282613),

5-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl-carbamoylsulfamoyl)-1-(2-pyridyl)-pyrazol-4-carbonsäuremethylester (NC-330, s. Brighton Crop Prot. Conference — Weeds — 1991, Vol. 1, S. 45 ff.),

20 DPX-A8947, Azimsulfuron, (s. Brighton Crop Prot. Conf. — Weeds — 1995, S 65), 4) Sulfondiamid-Derivate, z. B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylaminosulfonyl)-harnstoff (Amidosulfuron)

und Strukturanaloge (s. EP-A-131258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, 489-497 (1990)), 5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z. B.

- 25 1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)harnstoff (Nicosul-
  - 1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-ylsulfonyl)-3-(-(4, 6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Rimsulfuron), 2-[3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)ureidosulfonyl]-6-trifluormethyl-3-pyridincarbonsauremethylester, Na-
- triumsaiz (DPX KE459, Flupyrsulfuron, s. Brighton Crop Prot. Conf. Weeds 1995, S. 49), 30 Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie in DE-A-40 00 503 und DE-A-40 30 577 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel

worin

15

35

40

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R6 Iod oder NR11R12

 $\mathbb{R}^7$  H, Halogen, Cyano, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkył, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Halogenalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Halogenalkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkyłthio, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkył, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy-carbonyl, Mono- oder Di-((C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alkył)-amino, (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkył-sulfinył oder -sulfonył,  $SO_2-NR^aR^b$  oder CO- $NR^aR^b$ , insbesonde-45 re H.

Ra, Rb unabhangig voneinander H, (C1-C3)-Alkyl, (C1-C3)-Alkenyl, (C1-C3)-Alkinyl oder zusammen -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- oder (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, R<sup>8</sup> H oder CH<sub>3</sub>, 50

- $R^9$  Halogen,  $(C_1-C_2)$ -Alkyl,  $(C_1-C_2)$ -Alkoxy,  $(C_1-C_2)$ -Halogenalkyl, vorzugsweise  $CF_3$ ,  $(C_1-C_2)$ -Halogenalkyl, vorzugsweise  $(C_1-C_2)$ -Halogenalkyl, vorzugsweise
  - genalkoxy, vorzugsweise OCHF2 oder OCH2CF3,

 $R^{10}(C_1-C_2)$ -Alkyl,  $(C_1-C_2)$ -Halogenalkoxy, vorzugsweise OCHF<sub>2</sub>, oder  $(C_1-C_2)$ -Alkoxy, und

 $R^{11}$  (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl und 55

R12 (C1-C4)-Alkylsulfonyl oder

- R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> gemeinsam eine Kette der Formel —(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>— oder —(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>2</sub> bedeuten, z. B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimid-2-yl)-1-[3-(N-methylsulfonyl-N-methylamino)pyridin-2-yl-sulfonyl]-harnstoff, oder deren Salze.
- 6) Alkoxyphenoxysulfonylharnstoffe, wie sie in EP-A-0342569 beschrieben sind, vorzugsweise solche der 60 Formel

worin ECH oder N, vorzugsweise CH, 10 R<sup>13</sup> Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy, R14 Wasserstoff, Halogen, NO<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CN, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylthio oder ((C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-Alkoxy)-carbonyl, vorzugsweise in 6-Position am Phenylring, n 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1,  $R^{15}$  Wasserstoff,  $(C_1 - C_4)$ -Alkyl oder  $(C_3 - C_4)$ -Alkenyl, 15 R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup> unabhangig voneinander Halogen, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkoxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Halogenalkyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Halogenalkoxy oder (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-alkyl, vorzugsweise OCH<sub>3</sub> oder CH<sub>3</sub>, bedeuten, z. B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)sulfonylharnstoff, oder deren Salze, 7) Imidazolyisulfonylharnstoffe, z. B.

5

20

25

35

40

45

50

MON 37500, Sulfosulfuron (s. Brighton Crop Prot. Conf. - Weeds - 1995, S 57), und andere verwandte Sulfonylharnstoffderivate und Mischungen daraus.

Geeignete Herbizide aus der Gruppe der Imidazolinone sind beispielsweise 2-(4-Alkyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-benzoesäurederivate oder 2-(4-Alkyl-5-oxo-2-imidazolin-2yl)-heteroarylcarbonsäurederivate wie z. B.

-- 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-5-methylbenzoesäuremethylester und 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-4-methylbenzoesäure (Imazamethabenz),

- 5-Ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsaure (Imazethapyr),

- 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-chinolin-3-carbonsaure (Imazaquin),

- 2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)-pyridin-3-carbonsaure (Imazapyr), - 5-Methyl-2-(4-Isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2yl)-pyridin-3-carbonsäure (Imazethamethapyr).

Geeignete Herbizide aus der Gruppe der Herbizide vom Typ der Phenoxyphenoxy- und Heteroaryloxyphenoxycarbonsäurederivate sind z. B.

a) Phenoxy-phenoxy- und Benzyloxy-phenoxy-carbonsäure-derivate, z. B.

2-(4-(2,4-Dichlorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (Diclofopmethyl),

- 2-(4-(4-Brom-2-chlorphenoxy)-phenoxy)-propionsauremethylester (s. DE-A-26 01 548),

2-(4-(4-Brom-2-fluorphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),
 2-(4-(2-Chlor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-24 33 067),

2-(4-(2-Fluor-4-trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. US-A-4808750),

- 2-(4-(2,4-Dichlorbenzyl)-phenoxy)propionsäuremethylester (s. DE-A-24 17 487),

- 4-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-pent-2-en-saureethylester,

2-(4-(4-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. DE-A-24 33 067),

b) "Einkernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z. B.

2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (s. EP-A-2925),

2-(4-(3,5-Dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-31 14),

- 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy-propionsauremethylester (s. EP-A-3890),

- 2-(4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (s. EP-A-3890), - 2-(4-(5-Chlor-3-fluor-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsäurepropargylester (EP-A-1 91736),

- 2-(4-(5-Trifluormethyl-2-pyridyloxy)-phenoxy)-propionsaurebutylester (Fluazifop-butyl),

c) "Zweikernige" Heteroaryloxy-phenoxy-alkancarbonsäurederivate, z. B.

2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsāure-methylester und -ethylester (Quizalofop-methyl

- 2-(4-(6-Fluor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäuremethylester (s. J. Pest. Sci. Vol. 10, 61 (1985)),

- 2-(4-(6-Chlor-2-chinoxalyloxy)-phenoxy)-propionsäure und -2-isopropylidenaminooxyethylester (Propaquizafop u. Ester),

- 2-(4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yl-oxy)-phenoxy)-propionsäureethylester (Fenoxaprop-ethyl), dessen D(+) Isomer (Fenoxaprop-P-ethyl) und 2-(4-(6-Chlorbenzthiazol-2-yloxy)-phenoxypropionsäureethylester (s. DE-A-26 40 730).

- 2-(4-(6-Chlorchinoxalyloxy)-phenoxy-propionsaure-tetrahydrofur-2-ylmethyl-ester (s. EP-A 323 727).

Die obengenannten Herbizide sind dem Fachmann bekannt und in der Regel in "The Pesticide Manual", The British Crop Protection Council and the Royal Soc. of Chemistry, 10th edition, 1994 oder in "Agricultural Chemicals Book II — Herbicides —", by W.T. Thompson, Thompson Publications, Fresno CA, USA 1990 oder in 65 "Farm Chemicals Handbook '90", Meister Publishing Company, Willoughby OH, USA 1990 beschrieben.

Die herbizide Wirkstoffe und die erwähnten Safener können zusammen (als fertige Formulierung oder im Tank-mix-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis Safener: Herbizid kann innerhalb weiter Grenzen variieren und liegt vorzugsweise im Bereich von 1:10 bis 10:1, insbesondere von 1:10 bis 5:1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid und Safener sind vom Typ des verwendeten Herbizids oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig und lassen sich von Fall zu Fall durch entsprechende Vorversuche ermitteln.

Haupteinsatzgebiete für die Anwendung der Safener sind vor allem Getreidekulturen (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), Reis, Mais, Sorghum, aber auch Baumwolle und Sojabohne, vorzugsweise Getreide und Mais.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Safener der Formel (I) ist bei deren Kombination mit Herbiziden aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe festzustellen. Einige Herbizide dieser Strukturklasse können speziell in Getreidekulturen und/oder Mais nicht oder nicht genügend selektiv eingesetzt werden. Durch die Kombination mit den erfindungsgemäßen Safenern sind auch bei diesen Herbiziden in Getreide oder Mais hervorragende Selektivitäten zu erreichen.

Die Safener der Formel (I) können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatfurchen eingebracht oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden. Vorauflaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit dem Herbizid. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegen in der Regel im Bereich von 0,001 bis 5 kg/ha, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 5—100 g/ha Aktivsubstanz.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel (I) vor, nach oder gleichzeitig mit dem Herbizid auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.

Gegenstand der Erfindung sind auch pflanzenschützende Mittel, die einen Wirkstoff der Formel (I) und übliche Formulierungshilfsmittel enthalten, sowie herbizide Mittel, die einen Wirkstoff der Formel I und ein Herbizid aus der Gruppe der Sulfonylharnstoffe sowie im Bereich des Pflanzenschutzes übliche Formulierungshilfsmittel enthalten.

Die Verbindungen der Formel (I) und deren Kombinationen mit einem oder mehreren der genannten Herbizide können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Suspensionen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, Granulate für die Boden- bzw. Streuapplikation, wasserdispergierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide"; 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell, Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z. B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calzium-Salze wie Ca-dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z. B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z. B. Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum,

natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und gegebenenfalls Zusatz von Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z. B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wäßrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Tensiden, wie sie z. B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylal-kohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise — gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln — granuliert werden.

Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion 15 ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z. B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8—57.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z. B. G.C. Klingman, "Weed 20 Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Seiten 81—96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, Seiten 101—103.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff der Formel (I) (Safener) oder des Safener/Herbizid-Wirkstoffgemischs und 1 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 5 bis 99,8 Gew.-%, eines festen oder flüssigen Zusatzstoffes und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-%, eines Tensides.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten 2000 etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstofformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, 35 Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Granulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids u. a. variiert die erforderliche Aufwandmenge der Safener.

#### A. Formulierungsbeispiele

a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I) und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

45

65

- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gewichtsteile einer 50 Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I), 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile 55 einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I) mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykolether (Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z. B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Verbindung der Formel I oder 60 eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I), 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösungsmittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.
- e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man
- 75 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I),
- 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Calcium,
- 5 Gewichtsteile Natriumlaurylsulfat,
- 3 Gewichtsteile Polyvinylalkohol und

7 Gewichtsteile Kaolin

5

10

15

20

30

45

50

65

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

25 Gewichtsteile einer Verbindung der Formel (I) oder eines Wirkstoffgemischs aus einem Herbizid und einem Safener der Formel (I),

5 Gewichtsteile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium

2 Gewichtsteile oleoylmethyltaurinsaures Natrium,

1 Gewichtsteil Polyvinylalkohol,

17 Gewichtsteile Calciumcarbonat und

50 Gewichtsteile Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

B. Herstellungsbeispiele

1. N-[4-(2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-cyclopentancarboxamid

(Beispiel 172 aus Tabelle 1)

1a. 2-Methoxy-N-(4-nitrophenylsulfonyl)-benzamid

30,0 g (0,15 mol) 4-Nitrobenzolsulfonamid werden mit 30,0 g (0,3 mol) Triethylamin in 300 ml Acetonitril versetzt und bei 50°C mit 27,8 g (0,16 mol) o-Anisoylchlorid — in 20 ml Acetonitril gelöst — versetzt. Nach 3 h bei 50°C wird in 80 ml Eiswasser eingerührt und der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Weiteres Produkt kann durch Ansäuern der Mutterlauge erhalten werden; Ausbeute: 41,4 g (83%); Schmp.: 154—158°C.

1b. 2-Methoxy-N-(4-aminophenylsulfonyl)-benzamid

50,0 g (0,15 mol) 2-Methoxy-N-(4-nitrophenylsulfonyl)-benzamid werden in einer Mischung von 450 ml Ethanol und 750 ml 2n HCl suspendiert und auf 50°C erwärmt. Bei dieser Temperatur werden 97,2 g (1,5 mol) Zinkpulver portionsweise zugegeben und weitere 2 h gerührt. Nach Abkühlung wird filtriert, das Filtrat bis zur Hälfte eingeengt und gekühlt, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet; Ausbeute: 43,6 g (96%); Schmp.: 180-182°C.

#### 1c. N-[4-(2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-cyclopentancarboxamid

2,8 g (9 mmol) 2-Methoxy-N-(4-aminophenylsulfonyl)-benzamid werden in 100 ml Dioxan suspendiert, bei 0°C mit 0,72 g (9 mmol) Pyridin und 1,21 g (9 mmol) Cyclopentancarbonsaurechlorid versetzt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend gibt man die Reaktionsmischung in Wasser und saugt den erhaltenen Niederschlag ab. Nach Trocknung werden 2,68 g (73%) N-[4-(2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-cyclopentancarboxamid mit einem Schmelzpunkt von 202—206°C erhalten.

2. N-[4-(2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-2,4-dichlorbenzamid

(Beispiel 215 aus Tabelle 1)

2a. N-(4-Sulfamoylphenyl)-2,4-dichlorbenzamid

10 g (60 mmol) Sulfanilamid werden in 150 ml Dioxan suspendiert und mit 4,6 g (60 mmol) Pyridin versetzt. Bei 0°C werden dann 12,2 g (60 mmol) 2,4-Dichlorbenzoylchlorid zugegeben und weitere 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Mischung wird in 200 ml Wasser eingerührt, der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet;

Ausbeute: 16,9 g (85%); Schmp.: 228-232° C.

#### 2b. N-[4-(2-Methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-2,4-dichlorbenzamid

5 g (15 mmol) N-(4-Sulfamoylphenyl)-2,4-dichlorbenzamid werden bei 0°C in 80 ml Acetonitril vorgelegt und mit 2,93 g (30 mmol) Triethylamin sowie einer katalytischen Menge DMAP (4-Dimethylaminopyridin) versetzt. Anschließend tropft man 2,47 g (15 mmol) o-Anisoylchlorid — in 20 ml Acetonitril gelöst — hinzu. Nach weiteren 2 h bei Raumtemperatur wird in Wasser gegeben und der Niederschlag abgesaugt; Ausbeute: 4,2 g (60%); Schmp.: 140—146°C.

3. 2-Methoxy-N-[4-(2-methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-acetamid

(Beispiel 160 aus Tabelle 1)

#### 3a. 2-Methoxy-N-(4-sulfamoylphenyl)-acetamid

10 g (0,06 mol) Sulfanilamid werden in 150 ml Dioxan suspendiert und mit 4,6 g (60 mmol) Pyridin versetzt. Bei 0°C werden dann 6,3 g (60 mmol) Methoxyessigsäurechlorid zugegeben und weitere 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Mischung wird in 200 ml Wasser eingerührt, der ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet; Ausbeute: 12,9 g (91%); Schmp.: 200-208° C.

### 3b. 2-Methoxy-N-[4-(2-methoxybenzoylsulfamoyl)phenyl]-acetamid

8 g (33 mmol) 2-Methoxy-N-(4-sulfamoylphenyl)-acetamid werden in 160 ml Acetonitril bei 0°C vorgelegt und mit 6,63 g (66 mmol) Triethylamin sowie einer katalytischen Menge DMAP versetzt. Anschließend gibt man 5,6 g (33 mmol) 2-Methoxybenzoylchlorid - in 20 ml Acetonitril gelöst - bei 0°C hinzu und rührt weitere 2 bei dieser Temperatur. Nach weiteren 2 h bei Raumtemperatur wird in Wasser gegeben und der Niederschlag abgesaugt; Ausbeute: 10,5 g (84%); Schmp.: 170-172°C.

In den nachfolgenden Tabellen sind beispielhaft eine Reihe von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) aufgeführt, die in analoger Weise zu den obigen Beispielen 1 bis 3 und den weiter oben erwähnten Methoden erhalten werden können. In den Tabellen bedeuten:

Me = Methyl

Et = Ethyl

n-Pr = n-Propyl

i-Pr = Isopropyl

c-Pr = Cyclopropyl

n-, i-, t- oder s-Bu = normal-(geradkettiges), iso-, tertiar-, sekundar-Butyl oder

c-Bu = Cyclobutyl

Schmp. = Schmelzpunkt (in °C).

Indexzahlen sind aus Platzgründen nicht tiefgestellt bzw. hochgestellt; so bedeutet z. B. OCF3 den Rest Trifluormethoxy =  $OCF_3$ , usw.

In der Kopfzeile bedeutet  $R1 = R^1$ , usw.

35

10

20

25

30

45

40

50

55

60

Tabelle 1
Verbindungen der Formel (Ia)

15	Verb.Nr.	R1	R3	Rs .	Schmp. [°C]
15	1	Н	н	2-CF3	
	2	Н	Н	2-CI	
	3	Н	Н	2-OCF3	
20	4	Н	Н	2-0Et	
	5	Н	н	2-OMe	181
	6	Н	H	2-0Me, 4-Cl	
25	7	Н	Н	2-OMe, 4-Me	
2	8	Н	Н	2-0Me, 5-Cl ·	
	9	Н	Н	2-OMe, 5-Me	
	10	Н	Н	3,6-Di-Cl, 2-OMe	
30	11	OMe	H	2,4-Di-OMe	
	12	OMe	Н	2-CF3	
	13	ОМе	Н	2-OCF3	
35	14_	OMe	н	2-0Et	
33	15	ОМе	Н	2-OMe	211
	16	OMe	Н	2-OMe, 4-CI	
	17	OMe	Н	2-OMe, 4-Me	
40	18	OMe	н	2-OMe, 4-SMe	
	19	OMe	Н	2-OMe, 5-Cl	
	20	ОМе	Н	2-OMe, 5-Me	
45	21	OMe	Н	3,6-Di-Cl, 2-OMe	
40	22	OEt	Н	2-OCF3	
	23	OEt	Н	2-0Et	
	24	OEt	Н	2-0Me	170
50	25	OEt	н	2-OMe, 4-CI	
	26	OEt	Н	2-OMe, 4-Me	
	27	OEt	Н	2-OMe, 5-Cl	
55	28	OEt	H	2-0Me, 5-Me	
35	29	OEt	Н	3,6-Di-Cl, 2-OMe	
	30	O-C6H5	Н	2-OMe	160
	31	O-n-Pr	н	2-OMe	
60	32	O-i-Pr	Н	2-OMe	<u> </u>

Verb.Nr.	R1	R3	R5	Schmp. [°C]	
33	O-CH=CH2	Н	2-OMe		
34	SMe	Н	2-OCF3		
35	SMe	Н	2-0Et		
36	SMe	Н	2-OMe		
37	SMe	Н	2-0Me, 4-Cl		
38	SMe	Н	2-0Me, 4-Me		
39	SMe	Н	2-0Me, 4-SMe		
40	SMe	Н	2-OMe, 5-CI		
41	SMe	н	2-0Me, 5-Me		
42	SMe	Н	3,6-Di-Cl, 2-OMe		
43	SEt	н	2-OMe	174	
44	SEt	н	2-0Me, 4-Cl		
45	SEt	Н	2-0Me, 4-Me		
46	SEt	н	2-0Me, 5-Cl		
47	SEt	Н	2-OMe, 5-Me		
48	S-n-Pr	Н	2-OMe		
49	S-i-Pr	Н	2-OMe		
50	C6H5	Н	2-OMe		
	Me	Н	2,4-Di-OMe		
	Ме	Н	2-CF3		
	Ме	H	2-CI		
	Me	Н	2-OCF3		
	Me	н	2-OEt	222	
	Me	Н	2-OMe	228	
	Me	Н	2-OMe, 4-Cl	131	
58	Me	Н	2-OMe, 4-Me		
	Me	Н	2-OMe, 4-SMe		
60	Ме	Н	2-OMe, 5-Cl	225	
61	Me	Н	2-OMe, 5-Me		
62	Me	Н	3,4-Di-Me		
63	Me	Н	3,6-Di-Cl, 2-OMe		
64	Et	Н	2,4-Di-OMe		
65	Et	н	2-CF3		
66	Et	Н	2-C1		
67	Et	н	2-OCF3	·	
68	Et	н	2-0Et		
69	Et	Н	2-0Me		
70	Et	Н	2-OMe, 4-Cl		
71	Et	Н	2-0Me, 4-Me		
72	Et	н	2-0Me, 4-SMe		
73	Et	H	2-OMe, 5-Cl		
74	Et	Н	2-OMe, 5-Me		
75	Et	н	3,6-Di-Cl, 2-OMe		
76	i-Pr	Н	2,4-Di-OMe		

	Verb.Nr.	Rı	Rз	R5	Schmp. [°C]
	77	i-Pr	Н	2-CF3	
	78	i-Pr	Н	2-Cl	
5	79	i-Pr	Н	2-OCF3	
	80	i-Pr	н	2-OEt	
	81	i-Pr	н	2-OMe	224
10	82	i-Pr	Н	2-OMe, 4-Cl	
	83	i-Pr	Н	2-OMe, 4-Me	
	84	i-Pr	Н	2-OMe, 5-Cl	
	85	i-Pr	Н	2-OMe, 5-Me	
15	86	i-Pr	Н	3,6-Di-Cl, 2-OMe	
	87	n-Pr	н	2-CF3	
	88	n-Pr	Н	2-Cl	
20	89	n-Pr	н	2-0CF3	
	90	n-Pr	н	2-0Et	
	91	n-Pr	Н	2-OMe	
	92	n-Pr	н	2-OMe, 4-Cl	
. <b>25</b>	93	n-Pr	Н	2-OMe, 4-Me	
	94	n-Pr	н	2-OMe, 5-Cl	
	95	n-Pr	Н	2-OMe, 5-Me	
30	96	n-Pr	Н	3,6-Di-Cl, 2-OMe	
	97	c-Pr	н	2,4-Di-OMe	213
	98	e-Pr	Н	2-CF3	262
	99	c-Pr	н	2-Cl	
35	100	c-Pr	Н	2-OCF3	229
	101	c-Pr	H	2-0Et	125
	102	c-Pr	н	2-OMe	212
40	103	c-Pr	Н	2-OMe, 4-Cl	
	104	c-Pr	Н	2-OMe, 4-Me	ļ
	105	c-Pr	н	2-OMe, 4-SMe	227
45	106	c-Pr	н	2-OMe, 5-Cl	246
45	107	c-Pr	Н	2-OMe, 5-Me	
	108	c-Pr	Н	3,6-Di-Cl, 2-OMe	
	109	i-Bu	Н	2-CF3	
50	110	i-Bu	H	2-Cl	<u> </u>
	111	i-Bu	Н	2-OCF3	
	112	i-Bu	Н	2-0Et	
	113	i-Bu	<u>H</u>	2-OMe	
55	114	i-Bu	Н	2-OMe, 4-Cl	<u> </u>
	115	i-Bu	Н	2-OMe, 4-Me	<del> </del>
	116	i-Bu	Н	2-OMe, 5-Cl	-
60	117	i-Bu	H	2-OMe, 5-Me	
	118	i-Bu	Н	3,6-Di-Cl, 2-OMe	<del> </del>
	119	n-Bu	Н	2-CF3	-
ee.	120	n-Bu	<u>H</u>	2-CI	<b>_</b>

Verb.Nr.	Rı	R3	R5	Schmp. [°C]	
121	n-8u	Н	2-OCF3	Julian P. L. O.	
122	n-Bu	Н	2-0Et		5
123	n-Bu	н	2-OMe		3
124	n-Bu	Н	2-0Me, 4-CI		
125	n-Bu	н	2-0Me, 4-Me		
126	n-Bu	Н	2-0Me, 5-Cl		10
127	n-Bu	Н	2-OMe, 5-Me		
128	n-Bu	Н	3,6-Di-Cl, 2-OMe		
129	c-Bu	Н	2,4-Di-OMe		
130	c-Bu	Н	2-CF3		15
131	c-Bu	Н	2-CI		
132	c-Bu	Н	2-0CF3	249	
133	c-Bu	Н	2-0Et		20
	c-Bu	Н	2-OMe	210	
135	c-Bu	Н	2-OMe, 4-Cl	195	
	c-Bu	Н	2-OMe, 4-Me		
	c-Bu	Н	2-OMe, 4-SMe	219	25
	c-Bu	Н	2-OMe, 5-Cl		
	c-Bu	Н	2-OMe, 5-Me		
	c-Bu	Н	3,6-Di-Cl, 2-OMe		30
	t-Bu	н	2-CF3		
	t-Bu	Н	2-CI	248	
	t-Bu	Н	2-OCF3		
144	t-Bu	Н	2-0Et	226	35
145	t-Bu	Н	2-OMe	235	
146	t-Bu	н	2-0Me, 4-Cl	119	
147	t-Bu	н	2-0Me, 4-Me		40
148	t-Bu	н	2-0Me, 5-Cl	190	
149	t-Bu	Н	2-OMe, 5-Me		
150	СНСН3-СН2-СН3	H	2-OMe		45
151	СНСН3-СН2-СН3	н	2-OMe, 4-Cl		40
152	СНСНЗ-СН2-СН3	H	2-OMe, 4-Me		
153	СНСНЗ-СН2-СН3	н	2-OMe, 5-CI		
154	СНСНЗ-СН2-СН3	Н	2-OMe, 5-Me		50
155	CH2OMe	Н	2,4-Di-F	195	
156	CH2OMe	Н	2-CF3		
	CH2OMe	н	2-CI		55
	CH2OMe	н	2-0CF3	185	55
	CH2OMe	н	2-0Et	165	
	CH2OMe		2-0Me	172	
	CH2OMe	н	2-0Me, 4-Cl	184	60
	CH2OMe	Н	2-0Me, 4-Me		
	CH2OMe	Н	2-0Me, 5-Cl	175	
164	CH2OMe	Н	2-0Me, 5-Me		65

	Verb.Nr.	R1	Ra	R5	Schmp. [°C]
	165	CH2OMe	Н	3,4-Di-Me	215
_	166	CH2OMe	н	3,6-Di-Cl, 2-OMe	
5	167	CH2OMe	Н	4-F	238
	168	CH2OMe	Н	4-Me	244
	169	CH2OMe	н	4-OMe	228
10	170	c-Penty!	Н	2-CF3	
	171	c-Pentyl	н	2-OCF3	
	172	c-Pentyl	Н	2-OMe	206
	173	c-Pentyl	Н	2-0Me, 4-Cl	
15	174	c-Pentyl	Н	2-OMe, 4-Me	
	175	c-Pentyl	Н	3,6-Di-Cl, 2-OMe	
	176	c-Hexyl	н	2-OMe	290
20	177	n-Octyl	н	2-OMe	
	178	CH2CI	н	2-OMe	221
	179	CHCI2	Н	2-OMe	255
	180	CHCI2	Н	2-OMe, 4-Cl	
25	181	CH2OH	Н	2-OMe	188
	182	CF3	Н	2-CF3	
	183	CF3	Н	2-OCF3	
30	184	CF3	Н	2-OMe	232
	185	ССІЗ	Н	2-CF3	
	186	cas	Н	2-OCF3	
	187	cas	Н	2-OMe	
35	188	CH2-CH2CI	Н	2-CF3	
	189	CH2-CH2CI	Н	2-OMe	210
	190	СНСІ-СНЗ	Н	2-OMe	229
40	191	CC12-CC13	Н	2-OMe	
	192	CH(C2H5)2	н	2-CF3	
	193	CH(C2H5)2	Н	2-C1	
	194	CH(C2H5)2	_ н	2-OMe	165
45	195	CH(C2H5)2	Н	2-OMe, 5-CI	
	196	(CH2)6-CH3	н	2-OMe	158
	197	(CH2)6-CH3	Н	2-OMe, 5-CI	
50	198	CHCH3-(CH2)4-CH3	н	2-CF3	
	199	CHCH3-(CH2)4-CH3	Н	2-OMe	
	200	CHCH3-(CH2)4-CH3	н	2-OMe, 5-Cl	
	201	CH2-NH-i-Pr	н	2-OMe	215
55	202	CH2-CH2-COOMe	н	2-OMe	162
	203	сн2-сооснз	н	2-OMe	173
	204	CH=CH2	Н	2-OMe	185
60	205	CH=CH-CH3	Н	2-OMe	
	206	CH=C(CH3)2	н	2-0CF3	
	207	CH = C(CH3)2	н	2-OMe	193
	208	CCI=CCI2	н	2-OMe	

Verb.Nr.	R1	Rз	R5	Schmp. [°C]	
209	CH2-O-C6H5	н	2-OMe	146	
210	CH2-O-(2,4-Di-CI-C6H3)	Н	2-OMe	216	5
211	CHCH3-(4-CI-C6H4)	Н	2-OMe	202	3
212	CH2-(4-F-C6H4)	Н	2-OMe	174	
213	CH2-(4-CI-C6H4)	Н	2-OMe	216	
214	CH2-(2,4-Di-Ci-C6H3)	Н	2-OMe		10
215	2,4-Di-CI-C6H3	Н	2-OMe	146	
216	3,4-Di-Cl-C6H3	Н	2-OMe		
217	2,4-Di-F-C6H3	Н	2-OMe	221	
218	2-F-C6H4	Н	2-OMe	210	15
219	4-F-C6H4	Н	2-OMe	228	
220	2-H3CO-C6H4	Н	2-OMe	179	
221	2-Thienyl	Н	2,4-Di-OMe		20
222	2-Thienyl	н	2-CF3		
223	2-Thienyl	Н	2-C1		
224	2-Thienyl	Н	2-0CF3		
225	2-Thienyl	Н	2-0Et		25
226	2-Thienyl	Н	2-0Me	225	
227	2-Thienyl	н	2-0Me, 4-Cl		
228	2-Thienyl	Н	2-OMe, 4-Me		30
229	2-Thienyl	н	2-OMe, 5-Cl	1	
230	2-Thienyl	Н	3,6-Di-Cl, 2-OMe		
231	2-Furanyl	Н	2,4-Di-OMe		
232	2-Furanyl	Н	2-CF3		35
233	2-Furanyl	Н	2-CI		
234	2-Furanyl	Н	2-0CF3		
235	2-Furanyi	H	2-0Et		40
236	2-Furanyi	Н	2-OMe	195	
237	2-Furanyi	H	2-OMe, 4-Ci		
238	2-Furanyl	Н	2-OMe, 4-Me		45
239	2-Furanyl	Н	2-0Me, 5-Cl		40
240	2-Furanyl	<u> </u>	3,6-Di-Ci, 2-OMe		
241	3-Furanyi	Н	2-CF3		
242	3-Furanyl	H	2-C1		50
243	3-Furanyl	Н	2-0CF3	ļ	
244	3-Furanyi	H	2-0Et	<u> </u>	
245	3-Furanyl	<u> </u>	2-0Me		55
246	3-Furanyl	<u> </u>	2-0Me, 4-Cl		
247	3-Furanyl	Н	2-0Me, 4-Me		
248	3-Furanyl	Н	2-0Me, 5-Cl	<del> </del>	
249	3-Furanyl	Н	3,6-Di-Cl, 2-OMe	<b></b>	60
250	5-CH3-3-Furanyl	<u>H</u>	2-0Me	<del>  </del>	
251	2-CH3-3-Furanyl	<u> </u>	2-0Me	<b></b>	
252	2,5-Di-CH3-3-Furanyl	Н	2-OMe	<u></u>	65

	Verb.Nr.	Rı	R3	R5	Schmp. [°C]
	253	CH(C6H5)2	Н	2-OMe	225
	254	CH2-OMe	Н	2,4-Di-OMe	
5	255	CH2-OMe	Н	2-OMe, 4-SMe	
	256	CHC-C2H5	H	2-OMe	
	257	n-C5H11	н	2-OMe, 5-CI	
10	258	n-C7H15	Н	2-OMe, 5-Cl	
	259	CH2-O-(4-Me-C6H4)	н	2-OMe, 5-CI	
	260	CH2-O-CH2-C6H5	н	2-OMe, 5-CI	
	261	3,4-Di-Ci-C6H3	H	2-OMe, 5-CI	
15	262	4-F3CO-C6H4	н	2-OMe, 5-CI	
	263	3-CI-C6H4	Н	2-OMe, 5-CI	
	264	CH2CI	н	2-OMe, 5-CI	
20	265	n-C7H15	Н	2-OMe, 4-Me	
	266	CH2OMe	н	2-OMe, 3-Me	
	267	n-Bu	Н	2-OMe, 3-Me	
	268	n-C7H15	н	2-OMe, 5-Me	
25	269	n-C5H11	н	2-OMe, 4-Me	
	270	n-C5H11	Н	2-OMe, 3-Me	
	271	c-Pr	H	2-OMe, 3-Me	
30	272	CH2-C6H5	Н	2-OMe, 3-Me	
4	273	n-C7H15	Н	2-OMe, 3-Me	
	274	CH(C2H5)OC6H5	Н	2-OMe, 5-Cl	
	275	CH(CH3)OC6H5	н	2-OMe, 5-CI	
35	276	CH(C2H5)C4H9	н	2-OMe, 5-Cl	
	277	4-F3C-C6H4	H	2-OMe, 5-Cl	
	278	2-F-C6H4	Н	2-OMe, 5-CI	
40	279	CH2-C6H5	Н	2-OMe, 4-Me	
	280	CH2-O-(4-Me-C6H4)	н	2-OMe, 4-Me	
	281	CH2-O-(4-Me-C6H4)	н	2-OMe, 5-Me	
	282	CH2-O-(4-Me-C6H4)	Н	2-OMe, 3-Me	
45	283	4-F-C6H4	<u> </u>	2-OMe, 5-CI	
	284	4-Br-C6H4	Н	2-OMe, 5-CI	
	285	C6H5	н	2-OMe, 5-Cl	
50	286	C17H35	Н	2-OMe, 5-Cl	
	287	CH(i-Pr)C6H5	H	2-OMe, 5-Cl	
	288	C15H31	Н	2-OMe, 5-Cl	
	289	2-CI-C6H4	Н	2-OMe, 5-Cl	
55	290	3,5-Di-CI-C6H3	Н	2-OMe, 5-Cl	
	291	2-Br-C6H4	H	2-OMe, 5-Cl	
	292	2,6-Di-F-C6H3	H	2-0Me, 5-Cl	
60	293	2,4,5-Tri-F-C6H2	H	2-OMe, 5-Cl	<u> </u>
	294	4-Me-C6H4	Н	2-OMe, 5-Cl	
	295	2,4-Di-F-C6H3	Н	2-OMe, 5-Cl	
	296	C15H31	Н	2-0Me, 5-Me	<u> </u>

Verb.Nr.	R1	R3	R5	Schmp. [°C]	ĺ
297	C17H35	н	2-0Me, 4-Me		
298	C17H35	н	2-OMe, 5-Me		5
299	C17H35	н	2-OMe, 3-Me		
300	C15H31	н	2-OMe, 3-Me		
301	n-Bu	Н	2,6-Di-OMe		
302	c-Bu	Н	2,6-Di-OMe		10
303	н	Н	2,6-Di-OMe		
304	c-Pr	Н	2,6-Di-OMe		
305	OMe	Н	2-OMe, 3-Me		15
306	OMe	Н	2,6-Di-OMe		
307	Ме	Н	2-OMe, 3-Me		
308	Me	Н	2,6-Di-OMe		
309	Et	н	2,6-Di-OMe		20
310	t-Bu	н	2,6-Di-OMe		
311	t-Bu	Н	2-OMe, 3-Me		
312	с-Ви	Н	4-CCCH2-O-CH2-PO(OEt)2		25
313	c-Pr	Н	4-CCCH2-O-CH2-P0(OEt)2		
314	2-Me-c-Pr	Н	2-OMe	220	
315	c-Bu	3,5-Di-Cl	2-OMe		
316	c-Bu	2,5-Di-OMe	2-OMe		30
317	c-Bu		2-OMe	164	
318	c-Pr	3,5-Di-Ci	2-OMe, 4-SMe		
319	c-Pr	3,5-Di-Ct	2-CF3		35
320	c-Pr		2-0CF3		
321	c-Pr		2-0Me, 4-Cl		
	CH2-OMe		2-OMe, 4-SMe		
	CH2-OMe	3,5-Di-Cl	2-CF3		40
	CH2-OMe		2-OCF3		
	CH2-OMe		2-OMe, 4-Cl		
	c-Bu	3,5-Di-Cl	4-CCCH2-O-CH2-PO(OEt)2		45
	c-Pr	3,5-Di-Cl	4-CCCH2-O-CH2-PO(OEt)2	120	
	CH2-OMe	3-0Me 2,5-Di-0Me	2-OMe, 5-Cl	129 176	
	CH2-OMe	3-0Me	2-0Me		50
	CH2-OMe c- <del>P</del> r	3-0Me	2-OMe	218	<i></i>
	CH2OMe	3-OMe	2-OMe	143	
	OMe	3-OMe	2-0Me		
-	t-Bu	3-OMe	2-0Me		55
	Me	3,5-Di-Cl	2-OMe		
	CH <sub>2</sub> -OMe		2-OMe	192	
	c-Pr	н Н	2,5-Di-OMe	214	60
	c-Bu	Н	2,5-Di-OMe	190	
		л 2,5-Di-OMe		228	
	c-Pr				
340	c-Bu	2,5-Di-OMe	Z-UNE	192	65

Verb.Nr.	R1	R3	R5	Schmp. [°C]
341	2-Furanyl	2,5-Di-OMe	2-OMe	208
342	Me	3-OMe	2-0Me	200
343	2-Furanyl	3-OMe	2-OMe	164
344	c-Pr	2,5-Di-OMe	2-0Me, 5-Cl	205
345	c-Bu	2,5-Di-OMe	2-0Me, 5-Cl	204
346	2-Furanyl	2,5-Di-OMe	2-0Me, 5-Cl	246
347	c-Pr	3-OMe	2-0Me, 5-Cl	193
348	c-Bu	3-OMe	2-0Me, 5-Cl	158
349	Me	3-OMe	2-0Me, 5-Cl	204
350	2-Furanyl	3-OMe	2-OMe, 5-Cl	182
351	c-Pr	Н	2,3-Di-OMe	215
352	c-Bu	Н	2,3-Di-OMe	199
353	2-Furanyl	н	2,3-Di-OMe	238
354	CH <sub>2</sub> -OMe	н	2,3-Di-OMe	156
355	Ме	Н	2,3-Di-OMe	228

Tabelle 2

### Verbindungen der Formel (I)

30	, cp5,	
35	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	
	$(R^3)_n$ (I)	)

40	Verb.Nr.	R1	R2	R3	R4	R5	Schmp. [°C]
	2-1	c-Bu	Me	н	Н	2-OMe	
	2-2	c-Pr	Me	н	Н	2-OMe	
	2-3	CH2-OMe	Me	н	н	2-OMe	
45	2-4	Me	Me	Н	Н	2-OMe	
	2-5	c-Bu	Н	н	Me	2-OMe	
	2-6	c-Pr	H	н	Me	2-OMe	
50	2-7	CH2-OMe	н	н	Me	2-OMe	
	2-8	Ме	н	н	Me	2-OMe	
	2-9	c-Bu	H	Н	Na	2-OMe	
	2-10	c-Pr	н	н	Na	2-OMe	
55	2-11	CH2-OMe	н	н	Na	2-OMe	
	2-12	Me	н	Н	Na	2-OMe	
	2-13	t-Bu	Н	н	Na	2-OMe	209
60	2-14	c-Bu	н	н	Na	2-0Me, 5-CI	1
60	2-15	c-Pr	н	н	Na	2-OMe, 5-CI	234
	2-16	CH2-OMe	Н	н	Na	2-OMe, 5-Cl	
	2-17	Me	Н	н	Na	2-OMe, 5-CI	
65	2-18	t-Bu	Н	Н	Na	2-OMe, 5-Cl	

#### C. Biologische Beispiele

#### 1. Bonitierung der Schadwirkung

Die Schadwirkung an den Pflanzen wird nach einer Skala von 0-100% optisch im Vergleich zu Kontrollpflanzen bewertet:

0% = keine erkennbare Wirkung im Vergleich zur unbehandelten Pflanze,

100% = behandelte Pflanze stirbt ab.

#### 2. Herbizidwirkung im Vorauflauf

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkrautpflanzen sowie von Kulturpflanzen werden in Plastiktöpfen von 9 cm Durchmesser in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Alternativ werden für den Test unter Bedingungen für Paddy-Reis im Reisanbau vorkommende Unkräuter im mit Wasser gesättigten Boden kultiviert, wobei so viel Wasser in die Töpfe gefüllt wird, daß das Wasser bis zu Bodenoberfläche oder einige Millimeter darüber steht. Die in Form von Emulsionskonzentraten formulierten erfindungsgemäßen Herbizid-Safener-Wirkstoffkombinationen sowie in parallelen Versuchen die entsprechend formulierten Einzelwirkstoffe werden dann als Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha, in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert oder beim Reis ins Bewässerungs- 20 wasser gegossen.

Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Unkräuter gehalten. Die optische Bonitur der Pflanzen- bzw. der Auflaufschäden erfolgt nach dem Auflaufen der Versuchspflanzen nach einer Versuchszeit von 2 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Wie die Versuche zeigen, weisen die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel, welche z. B. einen Safener der Beispiele 5, 15, 30, 43, 56, 60, 81, 97, 101, 102, 103, 106, 134, 145, 155, 158, 160, 179, 181, 189, 194, 204, 207, 219, 236 und 245 in Kombination mit einem Sulfonylharnstoffherbizid wie 3-(4, 6-Dimethoxypyrimid-2-yl)-1-[3-(N-methylsulfonyl-N-methylamino)pyridin-2-yl-sulfonyl]-harnstoff oder 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3, 5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-iodphenylsulfonyl)-harnstoff (Natriumsalz) im Verhältnis von Herbizid: Safener von 1:2 oder 1:17 enthalten, eine gute herbizide Vorauflaufwirksamkeit gegen ein breites Spektrum von 30 Ungräsern und Unkräutern auf, wobei Schäden an Kulturpflanzen wie Mais im Vergleich zur Anwendung der einzelnen Herbizide ohne Safener wesentlich reduziert sind, d. h. um 50% bis zu 100% weniger Herbizidschäden aufweisen.

#### 3. Herbizidwirkung im Nachauflauf

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutern und von Kulturpflanzen werden in Plastiktöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Alternativ werden für den Test unter Bedingungen für Paddy-Reis im Reisanbau vorkommende Unkräuter in Töpfen angezogen, in denen Wasser bis zu 2 cm über der Bodenoberfläche steht, und während der Versuchsphase kultiviert. Drei Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium behandelt. Die als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Herbizid-Safener-Wirkstoffkombinationen sowie in parallelen Versuchen die entsprechend formulierten Einzelwirkstoffe werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha auf die grünen Pflanzenteile gesprüht und nach 2 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert. Bei Reis oder bei Unkräutern, die im Reisanbau vorkommen, werden die Wirkstoffe auch direkt ins Bewässerungswasser gegeben (Applikation in Analogie zur sogenannten Granulatanwendung) oder auf Pflanzen und ins Bewässerungswasser gesprüht. Wie die Versuche zeigen, weisen die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel, welche z. B. einen Safener der Beispiele 5, 15, 30, 43, 56, 60, 81, 97, 101, 102, 103, 106, 134, 145, 155, 158, 160, 179, 50 181, 189, 194, 204, 207, 219, 236 und 245 in Kombination mit einem Sulfonylharnstoffherbizid wie 3-(4,6-Dimethoxypyrimid-2-yl)-1-[3-(N-methylsulfonyl-N-methylamino)pyridin-2-ylsulfonyl]-harnstoff oder 3-(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2-methoxycarbonyl-5-iod-phenylsulfonyl)-harnstoff (Natriumsalz) im Verhältnis von Herbizid:Safener von 1:2 oder 1:17 enthalten, auch im Nachauflauf eine gute herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und Unkräutern auf, wobei Schäden an Kulturpflanzen wie Mais im 55 Vergleich zur Anwendung der einzelnen Herbizide ohne Safener wesentlich reduziert sind, d. h. um 50% bis zu 100% weniger Herbizidschäden aufweisen.

### Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze als Safener zum Schützen von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Pestiziden,

65

$$R^{1} = \begin{pmatrix} R^{2} & Q & R^{4} & Q \\ Q & R^{3} & Q & R^{4} & Q \\ Q & R^{3} & Q & R^{4} & Q \\ Q & R^{3} & Q & R^{4} & Q \\ Q & R^{3} & Q & R^{4} & Q \\ Q & R^{4} & Q & Q \\ Q & R^{4}$$

wobei in Formel (I)

5

10

15

20

25

30

35

40

50

55

60

65

R1 Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoffrest, einen Kohlenwasserstoffoxyrest, einen Kohlenwasserstoffthiorest oder einen Heterocyclylrest, wobei jeder der letztgenannten 4 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, Carbonamid, Sulfonamid und Reste der Formel - Z<sup>2</sup> - R<sup>2</sup> substituiert ist, R<sup>2</sup> Wasserstoff oder (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)-Alkyl oder

R1 und R2 zusammen mit der Gruppe der Formel -CO-N- den Rest eines 3- bis 8-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Rings und

R³, im Falle daß n = 1 ist, oder die R³ unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, CONH2, SO2NH2 oder einen Rest der Formel  $-Z^{b}-R^{b}$ 

R4 Wasserstoff oder (C1-C4)-Alkyl,

R5, im Falle daß n = 1 ist, oder die R5 unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, CHO, CONH2, SO2NH2 oder einen Rest der Formel  $-Z^{c}-R^{c}$ 

Ra einen Kohlenwasserstoffrest oder einen Heterocyclylrest, wobei jeder der beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Mono- und Di-[(C1-C4)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere nicht benachbarte CH2-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind,

R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> unabhängig voneinander einen Kohlenwasserstoffrest oder einen Heterocyclylrest, wobei jeder der beiden letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Halogen-(C1 - C4)-alkoxy, Mono- und Di-[(C1-C4)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere nicht benachbarte CH2-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind,

Z<sup>a</sup> eine divalente Gruppe der Formel -O-, -S-, -CO-, -CS-, -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NR<sup>a</sup>-, -CO-NR<sup>a</sup>-, -NR<sup>a</sup>-CO-, -SO<sub>2</sub>-NR<sup>a</sup>oder -NR\*-SO2-, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest Ra ist und wobei die Ra in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H,

(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl oder Halo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkyl bedeuten, Z<sup>b</sup>, Z<sup>c</sup> unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Gruppe der Formel -O-, -S-, -CO-, -CS-, -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NR\*-, -SO<sub>2</sub>-NR\*-, -NR\*-SO<sub>2</sub>-, -CO-NR\*- oder -NR\*-CO-, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest Rb bzw. Rc ist und wobei die R\* in den

letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C1-C4)-Alkyl oder Halo-(C1-C4)-alkyl bedeuten,

n eine ganze Zahl von 0 bis 4 und

m eine ganze Zahl von 0 bis 5 45

bedeuten.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)

R¹ Wasserstoff,  $(C_1-C_{12})$ -Alkyl,  $(C_2-C_6)$ -Alkenyl,  $(C_2-C_6)$ -Alkinyl,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkoxy,  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy,  $(C_2-C_6)$ -Alkinyloxy,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkoxy,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkoxy,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkoxy,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkylthio,  $(C_3-C_6)$ -Alkinylthio,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkylthio,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkylthio, Aryl oder Heterocyclyl mit 3 bis 8 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der letztgenannten 17 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Formyl, Carbonamid, Sulfonamid und Reste der Formel -Za-Rasubstituiert ist,

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder (C<sub>1</sub> -- C<sub>4</sub>)-Alkyl oder

R¹ und R² zusammen mit der Gruppe der Formel —CO-N— den Rest eines 3- bis 8-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel -CO-Nnoch 1 oder 2 Heteroatome aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, und

 $R^3$ , im Falle daß n = 1 ist, oder die  $R^3$  unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Carboxy, CHO, CONH<sub>2</sub>, SO<sub>1</sub>NH<sub>2</sub> oder einen Rest der Formel – Z<sup>b</sup>– R<sup>b</sup>,

R4 Wasserstoff oder (C1 - C4)-Alkyl,

R5, im Falle daß n = 1 ist, oder die R5 unabhängig voneinander, im Falle daß n größer als 1 ist, jeweils Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Carboxy, Phosphoryl, CHO, CONH2 SO2NH2 oder einen Rest der Formel - Z<sup>c</sup>-R<sup>c</sup>.

 $\mathbb{R}^{a}$  (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkenyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkinyl, Phenyl oder einen Heterocyclylrest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder

verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Mono- und Di-{(C1-C4)-alkylf-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere nicht benachbarte CH2-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> unabhängig voneinander (C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>)-Alkenyl, (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>)-Cycloalkenyl, (C2-C8)-Alkinyl, Phenyl oder einen Heterocyclylrest mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Phosphoryl, Halogen-(C1-C4)-alkoxy, Mono- und Di-[(C1-C4)-alkyl]-amino substituiert ist, oder einen Alkylrest, in dem mehrere nicht benachbarte CH2-Gruppen jeweils durch ein Sauerstoffatom ersetzt sind, Z<sup>2</sup> eine divalente Gruppe der Formel -O-, -S-, -CO-, -CS-, -CO-O-, -CO-S-, 10 -O-CO-, -S-CO-, SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NR\*-, -CO-NR\*- oder -NR\*-CO-, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest Ra ist und wobei die Ra in den letztgenannten beiden Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C1-C4)-Alkyl oder (C1-C4)-Haloalkyl bedeuten. Z<sup>b</sup>, Z<sup>c</sup> unabhängig voneinander eine direkte Bindung oder eine divalente Gruppe der Formel -O-, -S-, 15 -CO-, -CS-, -CO-O-, -CO-S-, -O-CO-, -S-CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -NR\*-, -SO<sub>2</sub>-NR\*-, -NR\*-SO<sub>2</sub>-, -CO-NR\*- oder -NR\*-CO-, wobei die rechts angegebene Bindung der jeweiligen divalenten Gruppe die Bindung zum Rest Rb bzw. Rc ist und wobei die R\* in den letztgenannten 5 Resten unabhängig voneinander jeweils H, (C1-C4)-Alkyl oder (C1-C4)-Alkyl bedeuten, bedeuten. 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I) R1 Wasserstoff, (C1-C12)-Alkyl, (C2-C8)-Alkenyl, (C2-C8)-Alkinyl, (C3-C8)-Cycloalkyl, (C3-C8)-Cycloalkenyl,  $(C_1-C_8)$ -Alkoxy,  $(C_2-C_8)$ -Alkenyloxy,  $(C_2-C_8)$ -Alkinyloxy,  $(C_3-C_8)$ -Cycloalkoxy,  $(C_3-C_8)$ -Cycloalkenyloxy,  $(C_1-C_6)$ -Alkylthio,  $(C_2-C_8)$ -Alkenylthio,  $(C_2-C_8)$ -Alkinylthio,  $(C_3-C_8)$ -Cycloalkylthio, (C3-C8)-Cycloalkenylthio, Phenyl oder Heterocyclyl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen 25 aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der vorstehenden C-haltigen Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Nitro, Cyano, Amino, Hydroxy, (C1-C8)-Alkoxy, worin eine oder mehrere nicht benachbarte CH2-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können,  $(C_1-C_6)$ -Alkylthio,  $(C_1-C_6)$ -Alkylsulfinyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkylsulfinyl,  $(C_2-C_6)$ -Alkenyloxy, (C2-C8)-Alkenylthio, (C2-C8)-Alkinyloxy, (C2-C8)-Alkinylthio, (C3-C7)-Cycloalkyl, (C3-C7)-Cycloaikenyl,  $(C_3-C_7)$ -Cycloaikoxy,  $(C_3-C_7)$ -Cycloaikenyloxy, Mono- und Di- $[(C_1-C_4)$ -alkyl]-amino,  $[(C_1-C_8)$ -Alkoxy]-carbonyl,  $[(C_2-C_8)$ -Alkenyloxy]-carbonyl,  $[(C_2-C_8)$ -Alkinyloxy]-carbonyl,  $[(C_1-C_8)$ -Alkin kylthio]-carbonyl,  $[(C_1-C_8)$ -Alkyl]-carbonyl,  $[(C_2-C_8)$ -Alkenyl]-carbonyl,  $[(C_2-C_8)$ -Alkinyl]-carbonyl, Phenyl, Phenyl-(C1-C6)-alkoxy, Heterocyclyl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S und im Falle cyclischer Reste auch (C1-C6)-Alkyl substituiert sind, wobei jeder der 25 35 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, Nitro, Amino, Cyano und Hydroxy substituiert ist. R<sup>2</sup> Wasserstoff oder (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)-Alky oder R1 und R2 zusammen mit der Gruppe der Formel -CO-N- den Rest eines 5- bis 6-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel -CO-Nnoch 1 Heteroatom aus der Gruppe N, O und S enthalten kann, und R3, R5 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, welche unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Amino, Hydroxy, Cyano, Sulfamoyl,  $(C_1-C_8)$ -Alkyl,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl,  $(C_2-C_8)$ -Alkenyl,  $(C_2-C_8)$ -Alkinyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy,  $(C_2-C_8)$ -Alkenyloxy,  $(C_2-C_8)$ -Alkinyloxy, Mono-oder Di- $[(C_1-C_4)$ -Alkyl]-aminosulfonyl,  $(C_1-C_8)$ -Alkylthio,  $(C_1-C_8)$ -Alkylsulfinyl,  $(C_1-C_8)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_1-C_8)$ -Alkoxycarbonyl,  $(C_1-C_8)$ -Alkylthiocarbonyl,  $(C_1-C_8)$ -Alkylcarbonyl, wobei jeder der letztgenannten 15 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Halogen-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy, Phosphoryl, Nitro, Amino, Cyano, Hydroxy, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxy, worin eine oder mehrere nicht benachbarte CH2-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, und im Falle cyclischer Reste auch (C1-C4)-Alkyl und (C1-C4)-Haloalkyl substituiert ist, bedeuten. 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet daß in Formel (I)  $R^1$  Wasserstoff,  $(C_1-C_8)$ -Alkyl,  $(C_2-C_6)$ -Alkenyl,  $(C_2-C_6)$ -Alkinyl,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl,  $(C_5-C_6)$ -Cycloalky kenyl,  $(C_1-C_6)$ -Alkoxy,  $(C_2-C_6)$ -Alkenyloxy,  $(C_2-C_6)$ -Alkinyloxy,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkoxy,  $(C_5-C_6)$ -Cycloalkenyloxy,  $(C_1-C_6)$ -Alkylthio,  $(C_2-C_6)$ -Alkinylthio,  $(C_2-C_6)$ -Alkinylthio,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkylthio, 55 (C5-C6)-Cycloalkenylthio, Phenyl oder Heterocyclyl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S, wobei jeder der 17 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Cyano, (C1-C6)-Alkoxy,  $(C_1-C_6)$ -Alkylthio,  $(C_1-C_4)$ -Alkylsulfinyl,  $(C_1-C_4)$ -Alkylsulfonyl,  $(C_2-C_4)$ -Alkenyloxy,  $(C_2-C_4)$ -Alkenylthio,  $(C_2-C_4)$ -Alkinyloxy,  $(C_2-C_4)$ -Alkinylthio,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkyl,  $(C_5-C_6)$ -Cycloalkenyl,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkenyl,  $(C_3-C_6)$ -Cycloalkenyloxy, Monound Di- $[(C_1-C_4)$ -alkyl-amino,  $[(C_1-C_6)$ -Alkoxy]-carbonyl,  $[(C_1-C_6)-Alkylthio]$ -carbonyl,  $[(C_1-C_6)-Alkyl]$ -carbonyl, Phenyl, Phenyl- $(C_1-C_4)$ -alkoxy, Heterocyclyl mit 5 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O und S und im Falle cyclischer Reste auch (C1-C4)-Alkyl substituiert ist, wobei jeder der 21 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen und Cyano und im Falle cyclischer Reste auch 65 (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl substituiert ist,

R1 und R2 zusammen mit der Gruppe der Formel -CO-N- den Rest eines 5- bis 6-gliedrigen gesättigten

R<sup>2</sup> Wasserstoff oder (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>)-Alkyl oder

### 196 21 522 A1

5

10

15

20

25

30

40

45

50

55

60

```
oder ungesättigten heterocyclischen Rings, der neben dem N-Atom der Gruppe der Formel -CO-N-
                       kein weiteres Heteroringatom enthält, und
                       R3, R5 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, welche unabhängig voneinander Halogen, Nitro, Amino,
                       Hydroxy, Cyano, Sulfamoyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkenyl, (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkinyl,
                       (C_1-C_6)-Alkoxy, (C_2-C_6)-Alkenyloxy, (C_2-C_6)-Alkinyloxy, Mono- und Di-(C_1-C_4)-Alkyl-aminosulfonyl,
                       (C_1-C_6)-Alkylthio, (C_1-C_8)-Alkylsulfinyl, (C_1-C_6)-Alkylsulfonyl, (C_1-C_6)-Alkoxycarbonyl, (C_1-C_6)-Al
                       kylthiocarbonyl, (C<sub>1</sub>—C<sub>6</sub>)-Alkylcarbonyl, wobei jeder der letztgenannten 15 Reste unsubstituiert oder durch
                       einen oder mehrere gleiche oder verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, Halogen-(C1-C4)-alkoxy,
                       Cyano, (C_1 - C_6)-Alkoxy und im Falle cyclischer Reste auch (C_1 - C_4)-Alkyl und (C_1 - C_4)-Haloalkyl substitu-
                       iert ist.
                       bedeuten.
                       5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)
                       R^1 \ Wasserstoff, (C_1-C_6)-Alkyl, (C_3-C_6)-Cycloalkyl, (C_2-C_6)-Alkenyl, (C_5-C_6)-Cycloalkenyl, (C_1-C_6)-Alkenyl, (C_1-C_6)-Alkenyl, (C_2-C_6)-Alkenyl, (C_3-C_6)-Cycloalkyl, (C_3-C_6)-Alkenyl, (C_3-C_6)-Cycloalkyl, (C_3-C_6)-Alkenyl, (C_6-C_6)-Cycloalkyl, (C_6-C_6)-Alkenyl, (C_6-C_6)-Cycloalkyl, (C_6-C_6)-Alkenyl, (C_6-C_6)-Cycloalkyl, (C_6-C_6)-Alkenyl, (C_6-C_6)-Cycloalkyl, (C_6-C_6)
                       koxy, Phenyl oder Heterocyclyl mit 3 bis 6 Ringatomen und 1 bis 3 Heteroringatomen aus der Gruppe N, O
                       und S, wobei jeder der 7 letztgenannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere gleiche oder
                       verschiedene Reste aus der Gruppe Halogen, (C_1-C_6)-Alkoxy, worin eine oder mehrere CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, (C_1-C_6)-Halogenalkoxy, (C_1-C_2)-Alkylsulfinyl, (C_1-C_2)-Alkylsulfonyl, (C_3-C_6)-Cycloalkyl, (C_1-C_4)-Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4)-Alkylcarbonyl und Phenyl und im Falle im
                       Falle cyclischer Reste auch (C1-C4)-Alkyl und (C1-C4)-Haloalkyl substituiert ist,
                       R^3 Halogen, Halogen-(C_1-C_4)-alkyl, Halogen-(C_1-C_4)-alkoxy, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy,
                       (C_1-C_4)-Alkylsulfonyl, (C_1-C_4)-Alkoxycarbonyl oder (C_1-C_4)-Alkylcarbonyl,
                        R4 Wasserstoff,
                       R^5 \text{ Halogen, } (C_1-C_4)\text{-Alkyl, Halogen-}(C_1-C_4)\text{-alkyl, Halogen-}(C_1-C_4)\text{-alkoxy, } (C_3-C_6)\text{-Cycloalkyl, Phenother Property of the property o
                        nyl, (C_1-C_4)-Alkoxy, Cyano, (C_1-C_4)-Alkylthio, (C_1-C_4)-Alkylsulfinyl, (C_1-C_4)-Alkylsulfonyl
                       (C_1-C_4)-Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4)-Alkylcarbonyl,
                        n 0, 1 oder 2 und
                        m 1 oder 2 bedeuten.
                        6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (I)
                        R<sup>1</sup> Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkyl, (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Cycloalkyl, Furanyl oder Thienyl, wobei jeder der letztgenannten
                        4 Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe Halogen, (C1-C4)-Al-
                        koxy, Halogen-(C_1-C_6)-alkoxy und (C_1-C_4)-Alkylthio und im Falle cyclischer Reste auch (C_1-C_4)-Alkyl
                        und (C1-C4)-Haloalkyl substituiert ist,
                        R<sup>2</sup> Wasserstoff,
                        R^3 Halogen, Halogen-(C_1-C_4)-alkyl, Halogen-(C_1-C_4)-alkoxy, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_1-C_4)-Alkoxy,
35
                        (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylsulfonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxycarbonyl, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylcarbonyl,
                        R4 Wasserstoff,
                        R^5 Halogen, (C_1-C_4)-Alkyl, Halogen-(C_1-C_4)-alkyl, Halogen-(C_1-C_4)-alkoxy, (C_3-C_6)-Cycloalkyl, Phenomenant Pharmacology (C3-C4)-Alkyl, Halogen-(C_1-C_4)-alkoxy, (C3-C6)-Cycloalkyl, Phenomenant Pharmacology (C3-C4)-Alkyl, Halogen-(C_1-C_4)-alkyl, Halogen-(C_1-C_4)-alkoxy, (C3-C6)-Cycloalkyl, Phenomenant Pharmacology (C3-C4)-Alkyl, Halogen-(C_1-C_4)-alkyl, Halogen-(C_1-C
                        nyl, (C_1-C_4)-Alkoxy, Cyano, (C_1-C_4)-Alkylthio, (C_1-C_4)-Alkylsulfinyl, (C_1-C_4)-Alkylsulfonyl, (C_1-C_4)-Alkoxycarbonyl, (C_1-C_4)-Alkylcarbonyl,
                        n 0, 1 oder 2 und
                        m 1 oder 2 bedeuten.
                        7. Verbindungen der Formel (I) und deren Salze, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert sind,
                        ausgenommen Verbindungen der Formel (I), worin
                                    a) R^2 = H, R^3 = H, n = 0 und
                                                a1) R^1 = CH_3 und
                                                 m = 0 oder (R^5)_m = 2-, 3- oder 4-CH<sub>3</sub>, 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 4-n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 4-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 4-OCH<sub>3</sub>, 4-i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 4-NH<sub>2</sub>,
                                                 4-NO<sub>2</sub>, 2,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3,4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2,4,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 2,3,4,5,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>, 3-CH<sub>3</sub>-4-OCH<sub>3</sub>,
                                                 3-CH<sub>3</sub>-4-SCH<sub>3</sub>, 2,4-(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2,5-(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3,4,5-(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 2-OCH<sub>3</sub>-4-NH<sub>2</sub>, 2-OCH<sub>3</sub>-4-NO<sub>2</sub> oder
                                                 zwei Reste R3 zusammen die Gruppe - OCH2O-
                                                 a2) R^1 = H, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, Cyclohexyl oder 2-Methylphenyl und (R^5)<sub>m</sub> = 2-CH<sub>3</sub>,
                                                 a3) R^1 = n - C_5 H_{11} und
                                                 m = 0 \text{ oder } (R^5)_m = 2 - CH_3, 3 - NO_2, 4 - NO_2, 2,3 - (CH = CH - CH = CH),
                                                 a4) R^1 = n - C_9 H_{19} und m = 0,
                                                 a5) R^1 = OCH_3, (R^5)_m = 2-i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>,
                                                 a6) R^1 = OC_2H_5, (R^5)_m = 2-OCH<sub>3</sub>, 2-COOH, 3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,
                                                 a7) R^1 = CH_2CH_2COOH und
                                                 m = 0 \text{ oder } (R^5)_m = 4-i-OC_3H_7,
                                                 a8) R^1 = CH = CHCOOH \text{ und } (R^5)_m = 2 - CH_3 \text{ oder } 4 - i - OC_3H_7,
                                                 a9) R^1 = 4-Methoxyphenyl und (R^5)_m 4-OCH<sub>3</sub>,
                                                 a10) R^1 = 4-Nitrophenyl und (R^5)_m = 4-NO<sub>2</sub>,
a11) R^1 = Benzdioxol-6-yl und <math>(R^5)_m = 3,4-(-OCH_2O-),
a12) R^1 = 3,5-Dimethyl-1-phenyl-pyrazol-4-yl oder 2,3-Dimethyl-1-phenyl-5-oxo-pyrazol-4-yl und
                                                 (R^5)_m = 4-i-OC_3H_7
                                     b) R^1 = H, R^2 = H, R^4 = CH_3, n = m = 0,
65
                                     c) R^1 = CH_3, R^2 = H_1(R^3)_n = einen annellierten Benzolring in 2,3-Stellung und m = 0,
```

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) oder deren Salze, wie sie in Anspruch 7

d)  $R^1 = Phenyl$ ,  $R^2 = R^4 = H$ ,  $(R^3)_n = 3$ -Phenylcarbonyloxy und m = 0.

definiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man 1. eine Verbindung der Formel (II),

worin R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, n und in wie in Formel (I) definiert sind, mit einem Acylierungsmittel der Formel R<sup>1</sup>-CO-Nuc, worin Nuc eine Abgangsgruppe ist und R<sup>1</sup> wie in Formel (I) definiert ist, umsetzt oder 2. eine Verbindung der Formel (III),

15

30

45

50

55

60

65

worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und n wie in Formel (I) definiert sind, mit einem Benzoylhalogenid der Formel (IV) umsetzt,

worin R<sup>5</sup> und m die in Formel (I) gegebenen Bedeutungen haben.

9. Herbizide Mittel mit einem wirksamen Gehalt an

- A) mindestens einem herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe, welche ALS-Hemmstoffe und Fettsäurebiosynthese-inhibitoren enthalten, und
- B) mindestens einem Safener der Formel (I) oder dessen Salz, wie sie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 35 7 definiert sind.
- 10. Verfahren zum Schutz von Kulturpflanzen vor phytotoxischen Nebenwirkungen von Herbiziden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der Formel (I) oder dessen Salz, welche gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert sind, als Safener vor, nach oder gleichzeitig mit einem herbiziden Wirkstoff aus der Gruppe, welche ALS-Hemmstoffe und Fettsäurebiosynthese-inhibitoren enthalten, auf die Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert wird.
- 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Pestizid ein Herbizid aus der Sulfonylharnstoffreihe ist und die Kulturpflanzen Getreide- oder Maispflanzen sind.